Experimentelle und numerische Untersuchung der Stickoxidausbeute an einem luftgekühlten Kaskadenlichtbogen

Hartmut Krüger

1979

Experimentelle und numerische Untersuchung der Stickoxidausbeute an einem luftgekühlten Kaskadenlichtbogen.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Natuwissenschaftlichen Falkultät

der

Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Hartmut Krüger

aus Lay

Düsseldorf 1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Uhlenbusch

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Decker

Tag der mündlichen Prüfung : 30. April 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzfassung.

2. Zielsetzung der Arbeit.

3. Theoretische Grundlagen.

3.1 Allgemeiner Reaktionsmechanismus.

3.2 Ratenkoeffizienten für chemische Reaktionen.

3.3 Begrenzung der Stickoxidkonzentration durch die Ratenkoeffizienten.

4. Simulationsrechnungen.

4.1 Gültigkeitsbereich der Simulationsrechnungen.

4.2 Rechenweg der numerischen Simulation.

4.3 Ergebnisse der numerischen Simulation.

5. Beschreibung des experimentellen Systems.

5.1 Experimenteller Aufbau.

5.2 Funktionsweise des experimentellen Systems.

6. Experimentelle Untersuchungen.

6.1 Spektroskopische Bestimmung der axialen Plasmatemperatur.

6.2 Nachweis des gebildeten Stickoxids.

6.3 Charakteristische Meßreihen.

6.4 Änderung des Materials der Kaskadenplatten und der Elektroden. (Einfluß des Elektroden- und Kaskadenmaterials).

7. Vergleich der experimentellen und numerischen Ergebnisse.

7.1 Kanalmodell des konvektiv gekühlten Lichtbogens.

7.2 Berechnete Stickoxidbildung und deren Wirkungsgrad im Vergleich zum Experiment.

8. Zusammenfassung.

9. Literatur.

1. Kurzfassung.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Anwendung des Kaskadenlichtbogens /1,2/ auf plasmachemische Fragestellungen. Anhand der Stickoxidbildung in Luft werden die Eigenschaften des experimentellen Systems untersucht. Eine numerische Simulationsrechnung für ein Gasgemisch zeigt das bereits bei Stoßwellenuntersuchungen /z.B. 3,4/ experimentell und numerisch gefundene Überschwingverhalten der Stickoxidkonzentration.

Ein Gasvolumen erfährt bei der Durchströmung eines Plasmas eine zeitliche Temperaturänderung, die zu chemischen Reaktionen der Gaskomponenten im chemischen Nichtgleichgewicht führt. Die Temperaturänderung wird hier durch eine einfache Temperatur-Zeit-Kurve simuliert. Durch Variation der verschiedenen Parameter der Kurve lassen sich die Bedingungen für eine optimale Stickoxidbildung bestimmen, die innerhalb der experimentellen Grenzen bestätigt werden.

Experimentell wird durch radialen Gasaustausch bei hoher Gasgeschwindigkeit (Extremwerte bis Mach 0,5) eine schnelle Temperaturänderung erreicht. Durch den Gasaustausch über die Schlitze zwischen den Kaskadenplatten fungieren diese Platten als Wärmetauscher, die einen Teil der Verlustwärme auf das frische Gas übertragen. Im Bereich jeder Kaskadenplatte bildet die Gasströmung eine Konvektionszelle, die nur einen geringen Gasaustausch mit den Nachbarzellen zuläßt. Die Effektivität der Stickoxidbildung wird aus diesem Grund nicht nur auf die Lichtbogenleistung mit Einschluß der Elektrodenbereiche, sondern auch bezogen auf den reduzierten Leistungsumsatz je Zelle angegeben. Für den Vergleich experimenteller und numerischer Ergebnisse wird der stationäre Zustand einer Konvektionszelle mit Hilfe eines erweiterten Kanalmodells /5,6,7/ des Lichtbogens näherungsweise unter Berücksichtigung der Massen-, Impuls- und Energiebilanz beschrieben. Mit dem erweiterten Modell läßt sich aus den experimentellen Daten

für Gasrate und Brennspannung eine Achstemperatur angeben. Für eine Kontrollmessung mit der gemessenen Achstemperatur von 6000 $\pm$ 1000 K ergibt sich z. B. ein vergleichbarer Wert von 6200 K aus der Rechnung. Aus der mittleren elektrischen Leitfähigkeit bei der Achstemperatur und dem gemessenem Strom lassen sich außerdem der Querschnitt des elektrischen Stromkanals und der in diesen Kanal eindringende Plasmagasanteil gemäß diesem Modell bestimmen. Der Rest des Gases fließt als Kühlgasanteil am Plasma vorbei.

Aus dem Modell erhält man außerdem für den Plasmagasanteil den räumlichen Verlauf von Temperatur und Geschwindigkeit, der in eine Temperatur-Zeit-Kurve umgerechnet werden kann. Eine Bestimmung der chemischen Umsetzung gemäß diesem Temperaturverlauf für den Plasmagasanteil liefert für eine Meßreihe geeignete Vergleichswerte für den experimentellen Stickoxidgehalt des Abgasgemischs, den Wirkungsgrad der Stickoxidbildung und die Optimierung beider Parameter.

Die Verbesserung des Wirkungsgrad für die Stickoxidbildung in Luft durch Ausnutzung des chemischen Nichtgleichgewichts und der Rückführung eines Teils der Abwärme bringt eine Steigerung des Wirkungsgrads bis zu einem Faktor drei. Bei einer Übertragung auf andere Reaktionen oder bei weiterer Optimierung, z. B. durch katalytische Prozesse, ist eine industrielle Anwendung eines technisch weiterentwickelten Systems nicht ausgeschlossen.

2. Zielsetzung der Arbeit.

Der Ablauf chemischer Reaktionen wird unter anderem beeinflußt durch Katalyse, Druck und Temperatur. Eine Ausnutzung und Optimierung dieser Parameter ist für die technischen Produkte eine grundsätzliche Voraussetzung. Das ist z.B. der Fall bei der Haber-Bosch-Synthese /8,9/ von Ammoniak, NH_3.

Durch Reduktion von Wasser und Verbrauch des Luftsauerstoffs bei der Verbrennung von Kohle werden Wasserstoff und Stickstoff nach einem Reinigungsprozess elementar gewonnen und unter einem Druck bis 500 bar und bei Temperaturen bis zu 800 K in Ammoniak umgesetzt. Das Produkt entsteht dabei so kostengünstig, daß eine anschließende katalytische Verbrennung zu Stickoxid etwa um einen Faktor 10 wirtschaftlicher ist als eine direkte Herstellung im Lichtbogen mit Hilfe des vorher üblichen Verfahrens nach Birkeland und Eyde. Dieses um 1900 in Norwegen eingesetzte Verfahren und andere plasmachemische Verfahren wurden durch die katalytische Ammoniakverbrennung als Methode zur Produktion von Stickoxid, der Ausgangsbasis der Salpeterindustrie, verdrängt. Wie bei diesen Verfahren ist auch heute die Anwendung der Plasmachemie hauptsächlich aus zwei Gründen auf die Produktion von kostspieligen Stoffen beschränkt:

1. Für Plasmaerzeugung wird elektrische Energie benötigt, die mit einem Wirkungsgrad von 30 bis 40% aus Primärenergie gewonnen wird. Insgesamt ist die elektrische Energie etwa um einen Faktor 4 teurer /10/ als die Primärenergie, die zum Beispiel im Haber-Bosch-Verfahren verwendet wird.

2. Bedingt durch die hohe termische Energie des Plasmas ist die Umsetzung elektrischer Energie in chemische Energie nur gering. Beim Birkeland-Eyde-Verfahren beträgt der technische Wirkungsgrad der Energieumwandlung von elektrischer in chemische Energie in Form der gewonnenen Bindungsenergie des Stickoxids nur etwa $\eta_t = 2{,}5\%$ / 8, 11, 12, 13 /.

Ein plasmachemisches Verfahren zur Stickoxid-Gewinnung müßte, um im Bedarf an Primärenergie konkurrien zu können, mindestens um einen Faktor 6, um kostenmäßig konkurrieren zu können, um einen Faktor 10 wirtschaftlicher arbeiten als das Birkeland-Eyde- Verfahren.

In dieser Untersuchung dient die Stickoxidbildung im Lichtbogen als Beispielreaktion zur Erprobung verschiedener Optimierungsmöglichkeiten der plasmachemischen Reaktionsführung, deren Einfluß auf den Wirkungsgrad der Energieumwandlung festgestellt wird.

Interessant für eine Verbesserung des Wirkungsgrades erscheint das bei Stoßwellen in Luft beobachtete Überschwingen der Stickoxidkonzentration /3,4,14/. Es soll in dieser Arbeit der Frage nachgegangen werden, ob man diesen Effekt auch in chemischen Lichtbogenreaktoren beobachten und ausnutzen kann. Durch kurzzeitiges Aufheizen schnell strömender Luft im Plasma wird experimentell der Aufheizvorgang in der Stoßwelle nachvollzogen. Durch eine anschließende schnelle Abkühlung soll das gebildete Stickoxid mit geringen Verlusten, die infolge der Rückreaktion nicht vermeidbar sind, bei Temperaturen unter 800 K gewonnen werden. Die Ausnutzung des chemischen Nicht - gleichgewichts bei der plasmachemischen Reaktionsführung führt dabei zu einer Verbesserung des Wirkungsgrads der Energieumwandlung bei der untersuchten Reaktion. Ähnliches Verhalten sollte auch bei anderen Reaktionen mit molekularem Stickstoff als Reaktionspartner auftreten (z.B. bei der Bildung von HCN, C_2N_2 /15/).

Eine Verbesserung des energetischen Wirkungsgrads soll ebenso durch die Rückgewinnung eines Teils der Abwärme erreicht werden. Aus diesem Grund wird auf eine Wasserkühlung des Systems verzichtet. Die Kühlung des Abgases erfolgt hauptsächlich durch turbulente Mischung des im Lichtbogen aufgeheizten Plasmagasanteils und des außen am Lichtbogen vorbeiströmenden Kühlgasanteils. Da das im Lichtbogen gebildete Stickoxid unterhalb 800 K metastabil bleibt, braucht die Mischungstemperatur nur 800 bis 1000 Kelvin zu betragen. Die

weitere Kühlung des Abgases erfolgt durch Wärmeaustausch über die Vorheizung des frischen Gases. Dadurch wird der elektrische Energiebedarf zur Aufheizung des Plasmas reduziert. Im stationären Betrieb ist der Wärmeaustausch konstant. Die zugeführte elektrische Energie muß daher das System in Form thermischer Wärmeverluste als Strahlung oder als Abgasenergie verlassen. Diese Wärmeabgabe kann in technischen Anlagen prinzipiell auf andere Weise genutzt werden, im Experiment wird diese Möglichkeit jedoch nicht weiter verfolgt.

3. Theoretische Grundlagen.

3.1 Allgemeiner Reaktionsmechanismus.

Chemische Reaktionen, elektronische Anregung und Anregung von Rotation und Vibration bei Molekülen können nur durch inelastische Stöße zwischen den reagierenden Atomen, Molekülen, Ionen, Elektronen und Photonen ablaufen. Die im Stoß verbrauchte kinetische Energie der Teilchen wird von den Hüllenelektronen übernommen, die den Stoß durch Austausch virtueller Photonen auffangen. Dieser im Vergleich zum eigentlichen Stoßvorgang schnelle Austausch von Photonen führt zu verschiedenen Stoßprodukten, die sich im Anregungszustand oder chemisch von den Eingangsstoffen unterscheiden. Die Stoßprozesse können näherungsweise aus der Quantenstatistik bestimmt werden / 16, 17 /. Durch Rechnung oder Messung erhält man winkelabhängige differentielle, nach Integration über den Winkel nur noch geschwindigkeitsabhängige Stoßquerschnitte für die Berechnung der Stoßreaktionen. Bei chemischen Reaktionen sind vielfach nur die als Funktion der Temperatur gemessenen Ratenkoeffizienten bekannt. Sie sind an die elementaren Stoßprozesse und Stoßquerschnitte geknüpft. Die benutzten Ratenkoeffizienten unterscheiden keine Anregungszustände der Komponenten, sie setzen daher neben thermischer Geschwindigkeitsverteilung auch thermische Besetzung der Zustände voraus.

3.2 Die Ratenkoeffizienten für chemische Reaktionen.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der bei einem elastischen oder inelastischen Stoß ein Übergang von einem Zustand in einen anderen Zustand der Verteilungsfunktion f auftritt, wird beschrieben durch den Stoßterm in der Boltzmanngleichung. (∇ = Differentialoperator Ortsraum, ∇_v = Do. Geschw. Raum).

Gl.: 3.2.1 $$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla(f) + \dot{\vec{v}} \nabla_v(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} .$$

Bei vernachlässigten Kräften und Gradienten wird im mitbewegten System die Verteilungsfunktion nur zeitlich verändert durch Stösse, oder chemische Reaktionen / 18 /.

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} .$$

Mit dem Geschwindigkeitsbereich

$$\overrightarrow{dv} = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

erhält man die Teilchendichte n:

$$n = \int f \, \overrightarrow{dv} .$$

Beim Übergang zu einem Mehrkomponentensystem muß die Verteilungsfunktion der einzelnen Komponenten getrennt berücksichtigt werden.

Für eine Zweierstoß-Reaktion

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

gilt mit der Relativgeschwindigkeit v_{BB} und dem geschwindigkeits-

abhängigen Stoßquerschnitt q (v_{AB}) bei der Hinreaktion das Stoßintegral für die Komponente A :

Gl.: 3.2.2 $$\frac{\partial f_A}{\partial t} = - \int f_A \cdot f_B \cdot v_{AB} \cdot q(v_{AB}) \cdot \overrightarrow{dv_B}$$

Durch Integration über $\overrightarrow{dv_A}$ erhält man die molekulare Reaktionsrate R, die Abnahme der reagierenden Teilchen der Sorte A pro Zeiteinheit für die Hinreaktion ($_f$ = forward):

Gl.: 3.2.3 $$R = \frac{\partial n_A}{\partial t} = - \iint f_A \cdot f_B \cdot v_{AB} \cdot q(v_{AB}) \cdot \overrightarrow{dv_B} \cdot \overrightarrow{dv_A}$$

Die molekulare Reaktionsrate wird in der Chemie auch mit Hilfe des molekularen Ratenkoeffizienten $K_{f,Pa}$ für die Hinreaktion beschrieben ($_{Pa}$ = particle).

$$K_{f,Pa} = - \frac{\partial n_A}{\partial t} \cdot \frac{1}{n_A \cdot n_B}$$

Durch Übergang zu den molaren Dichten $[A] = n_A/L$ erhält man den molaren Ratenkoeffizienten K_f :

$$K_f = K_{f,Pa} \cdot L = - \frac{\partial [A]}{\partial t} \cdot \frac{1}{[A] \cdot [B]}$$

Darin ist $L = 6.023 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl der Teilchen pro Mol. Der molare Raktenkoeffizient gibt den Bruchteil der Konzentration an A bzw. B an, der bei einer Anfangskonzentration von je einem Mol A und B in der Volumeinheit darin pro Zeiteinheit umgesetzt wird.

Durch Bilanzierung der Raten R_f und R_b für Hin- und Rückreaktion erhält man mit den Ratenkoeffizienten K_f und K_b die Nettorate R
($_b$ = back):
Gl.: 3.2.4

$$R = R_b - R_f = [D]\cdot[C]\cdot K_b - [A]\cdot[B]\cdot K_f = \frac{\partial[A]}{\partial t} = \frac{\partial[B]}{\partial t} = -\frac{\partial[C]}{\partial t} = -\frac{\partial[D]}{\partial t}.$$

Das heißt, nach der Reaktionsgleichung wird ebensoviel C und D gebildet, wie an A und B verbraucht wird.

Beim Dreierstoß erhält man die Reaktionsgleichung

$$A + B + C \rightleftharpoons D + E.$$

Die Nettorate zeigt die zusätzliche Dichteabhängigkeit der Rate R_f der Hinreaktion (Dreierstoß) :
Gl.: 3.2.5

$$R = R_b - R_f = [D]\cdot[E]\cdot K_b - [A]\cdot[B]\cdot[C]\cdot K_f = \frac{\partial[A]}{\partial t} = \frac{\partial[B]}{\partial t} = \frac{\partial[C]}{\partial t} = -\frac{\partial[D]}{\partial t} = -\frac{\partial[E]}{\partial t}.$$

Bei den hier verwendeten Ratenkoeffizienten / 19 - 49 / wird zusätzlich zur thermischen Geschwindigkeitsverteilung auch eine thermische Besetzung der Anregungszustände der reagierenden Teilchen angenommen. Die verwendeten gemessenen Ratenkoeffizienten entsprechen einer Mittelung über alle Raten der unterschiedlichen Anregungszustände der reagierenden Molekülsorten A und B in thermischer Besetzung.

Diese Ratenkoeffizienten sind bei der Glimmentladung nur beschränkt anwendbar. Bei dieser Entladungsform ergibt sich - definiert über die jeweilige mittlere Teilchenenergie - eine unterschiedliche Temperatur für die schweren Atome und Ionen und die leichten Elektronen. Eine thermische Verteilung der Molekülzustände stellt sich infolge der Stöße

mit den energiereicheren Elektronen nicht ein, die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen weicht in Molekülgasen aus dem gleichen Grund von der Maxwell- oder der feldabhängigen Druyvesteynverteilung ab. Man muß daher auf die geschwindigkeitsabhängigen Stoßquerschnitte zurückgreifen und die veränderte Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen berücksichtigen.

Bei frei brennenden Lichtbogenentladungen ist die Gastemperatur praktisch gleich der Elektronentemperatur; infolgedessen sind die chemischen Ratenkoeffizienten darauf anwendbar. Für die kontrahierte Lichtbogensäule eines radial angeströmten Kaskadenlichtbogens bei Normaldruck treten jedoch geringe Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht auf / 50 /. Rechnungen mit den chemischen Ratenkoeffizienten sind daher nur näherungsweise richtig. Für das untersuchte Plasma des angeströmten Lichtbogens läßt sich eine Glimmentladung bei kaltem Gas von 300 K ausschließen. Bei Normaldruck erhält man aus der Teilchendichte $n \approx 3 \cdot 10^{19}/cm^3$ und der elektrischen Feldstärke E = 100 V/cm die charakteristische Feldstärke $E/n = 3 \cdot 10^{-18}$ V · cm^2. Aus einem Diagramm für die Glimmentladung erhält man damit eine unrealistische Elektronentemperatur von $T_e(N_2)$ = 1200 K, die sich aus der mittleren Elektronenenergie ergibt / 52 /. Überträgt man diese Glimmentladungsdaten für eine qualitative Abschätzung auf ein heißes Plasma mit $n' = n / 20$ entsprechend der in Kap. 6.1 bestimmten mittleren Gastemperatur von T_g = 6000 K, so ergibt sich eine Elektronentemperatur von $T_e(N_2) \approx 9000$ K. Das entspricht einem Temperaturunterschied von 3000 K für reines N_2. Obwohl Luft bis zu 80 Vol% Stickstoff enthält, zeigt ein Luftplasma die zehnfache elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu reinem N_2 / 53 /. Für das im Vergleich zu kaltem Gas durch NO-Bildung aktivierte, heiße Luftplasma kann daher eine nur ~ 1000 K höhere Elektronentemperatur im Vergleich zur Gastemperatur erwartet werden.

Durch die Abhängigkeit der Reaktionsraten von den Teilchendichten können Teilchensorten mit relativen Konzentrationen unter 0.1% und im Vergleich zur thermischen Energie hoher Schwellenergie der Reaktion in erster Näherung gegenüber den wichtigsten Gaskomponenten vernachlässigt werden. Dies gilt auch für die chemischen Elektronen- bzw. Ionenreaktionen bei einem Ionisationsgrad unter 0.1%. Durch den Aufheizmechanismus über inelastische Elektronenstöße beeinflussen die Elektronen die Besetzung der Anregungszustände der Moleküle. Die Abweichung von der thermischen Besetzung limitiert die Anwendbarkeit der mittleren Ratenkoeffizienten, die daher auch in den experimentellen Fehlergrenzen angewendet werden.

3.3 Begrenzung der Stickoxidkonzentration durch die Ratenkoeffizienten.

Die Bildung von Stickoxid, NO, aus molekularem Sauerstoff, O_2, und Stickstoff, N_2, folgt der Netto-Bildungsgleichung:

Chem. Reak. Gl.: 0 $\quad N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$.

Da sich die Anzahl der Moleküle in dieser Reaktion nicht ändert, ist das Reaktionsgleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten k(T) nur von der Temperatur, nicht vom Druck abhängig:

Gl.: 3.3.1 $$\frac{[N_2]\cdot[O_2]}{[NO]^2} = k_0(T) \quad .$$

Dem Gleichgewicht entspricht eine ausgeglichene Bilanz der Reaktionsraten für Hin- und Rückreaktion. Die Netto-Bildungsgleichung stellt selbst eine Elementarreaktion dar, die jedoch an der Gesamtbilanz keinen nennenswerten Anteil hat / 19 /.

Die Reaktion läuft über Zwischenprodukte in verschiedenen Elementarreaktionen ab. Die wichtigste Gruppe bei der Bildung und dem Zerfall von NO ist die Zeldovich-Kettenreaktion:

Chem. Reak. Gl. : 1 $\quad O_2 + N \rightleftharpoons NO + O$

Chem. Reak. Gl. : 2 $\quad N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$.

Durch Addition dieser Gleichungen erhält man wieder die Netto-Bildungsgleichung, da die atomaren Komponenten der Zeldovich-Kette auf beiden Seiten der Gleichung erscheinen und im Netto-Gleichgewicht keine Rolle spielen:

Gl. : 3.3.2 $$\frac{[O_2]\cdot[N]}{[NO]\cdot[O]} \cdot \frac{[N_2]\cdot[O]}{[NO]\cdot[N]} = k_{1,2}(T) = \frac{K_{b,1}}{K_{f,1}} \cdot \frac{K_{b,2}}{K_{f,2}}$$

Zwei weitere Nettogleichgewichte, die jedoch nur geringen Anteil an der NO-Bildung haben, erhält man aus den Reaktionsgruppen:
(M = freier Stoßpartner)

Chem. Reak. Gl. : 3 $\quad O_2 + M \rightleftharpoons M + 2\,O$

Chem. Reak. Gl. : 4 $\quad N_2 + M \rightleftharpoons M + 2\,N$

Chem. Reak. Gl. : 5 $\quad NO + M \rightleftharpoons M + N + O$

und:

Chem. Reak. Gl. : 6 $\quad N_2O + O \rightleftharpoons 2\,NO$

Chem. Reak. Gl. :7 $\quad N_2 + O_2 \rightleftharpoons O + N_2O$.

Die Nettogleichgewichte erhält man aus den Ratenkoeffizienten zu diesen Reaktionen:

Gl.: 3.3.3 $$\frac{[O_2]}{[O]^2}\cdot\frac{[N_2]}{[N]^2}\cdot\left(\frac{[O]\cdot[N]}{[NO]}\right)^2 = k_{3,4,5}(T) = \frac{K_{b,3}}{K_{f,3}}\cdot\frac{K_{b,4}}{K_{f,4}}\cdot\left(\frac{K_{f,5}}{K_{b,5}}\right)^2$$

Gl.: 3.3.4 $$\frac{[N_2O]\cdot[O]}{[NO]^2}\cdot\frac{[O_2]\cdot[N_2]}{[N_2O]\cdot[O]} = k_{6,7}(T) = \frac{K_{b,6}}{K_{f,6}}\cdot\frac{K_{b,7}}{K_{f,7}}.$$

Für das Verhältnis vier zu eins der Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle in Luft liefern die Gleichungen 3.3.2, 3.3.3 und 3.3.4 den Anteil an Stickoxid. Unter Vernachlässigung der Konzentration an N, O und N_2O erhält man eine theoretische obere Grenze der Stickoxidkonzentration, die bei einem reinen Gemisch aus N_2, O_2 und NO im thermischen Gleichgewicht auftreten würde.

Für Luft sind diese Grenzwerte als Funktion der Temperatur aus den Ratenkoeffizienten berechnet. Indiziert mit den chemischen Gleichungsnummern $NO_{1,2}(T)$, $NO_{3,4,5}(T)$, $NO_{6,7}(T)$ sind sie in Abbildung 1 wiedergegeben. Abweichungen bis zu einem Faktor 1,5 resultieren aus den nur ungenau bekannten Ratenkoeffizienten zu den verschiedenen Reaktionsgruppen. Mit zunehmender Temperatur liefert die Extrapolation der Ratenkoeffizienten über 7000 K hinaus eine vollständige Umwandlung des im Luftgemisch vorhandenen molekularen Sauerstoffs in Stickoxid.

Diese obere Grenze ist jedoch nicht erreichbar, da O_2, N_2 und NO dissoziieren und das Gleichgewicht zuungunsten von NO verschieben. Sauerstoff und Stickoxid sind bei einem Druck von 1 Bar bei Temperaturen oberhalb von 6000 K zu mehr als 90% dissoziiert. Mit zunehmendem Druck nimmt der Dissoziationsgrad jedoch ab, da die Dreierstoßrekombination vom Druck begünstigt wird. Die Gleichgewichts-konzentration an Stickoxid folgt daher bei höherem Druck den Grenzkurven der Stickoxidkonzentration bis zu höheren Temperaturen. Zwei

durch Minimierung der freien Enthalpie berechnete Gleichgewichtskurven / 54 / für einen Druck von 1 Bar und 50 Bar sind zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 1 wiedergegeben. Während der maximale Gehalt an Stickoxid in Luft für 1 Bar bei 3500 K etwa 5 Vol.% beträgt, hat das Gemisch für 50 Bar bei 4800 K mit 9 Vol.% etwa doppelten Gehalt an Stickoxid.

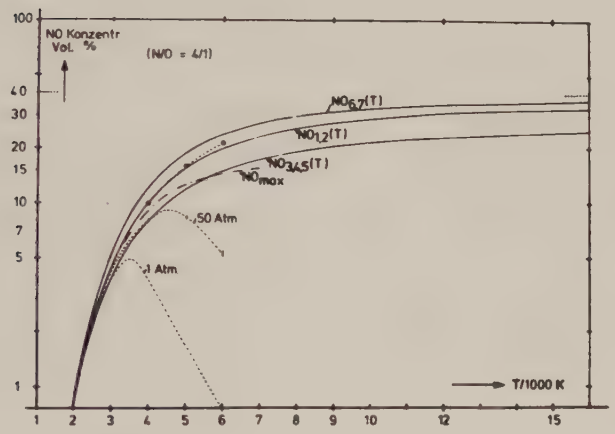

Abb. 1: Nettogleichgewichts-Gehalt an NO (ohne Dissoziation) berechnet aus den Ratenkoeffizienten im Vergleich zum berechneten Gleichgewichtsgehalt bei verschiedenen Drücken.

Zur Gewinnung einer erhöhten Ausbeute benötigt man bei 50 Bar infolge des erhöhten Drucks und infolge der höheren Temperatur eine wesentlich größere Abkühlgeschwindigkeit (Quenchrate) im Vergleich zur Ausbeutung des Stickoxidmaximums bei 1 Bar und 3500 K. Der hohe Druck begünstigt andererseits wie bei der Ammoniaksynthese auch hier die Bildung von Molekeln mit mehr als zwei Atomen. Mögliche Produkte sind z. B. Stickstoffdioxid bis Distickstoffpentoxid

oder - bei Anwesenheit von Wasser - direkt Salpetersäure. Diese Produkte werden interessant bei großer Häufigkeit der Dreierstoß- und Vielteilchenreaktion. Jedoch erst bei Festkörperdichte erreichen die Dreierstoßrekombination und andere Mehrteilchenreaktionen vergleichbare Häufigkeit wie die Zweiteilchenreaktionen. Extrapoliert nach der idealen Gasgleichung ist diese Dichte bei einer Temperatur über 10000 K erst bei 30000 bar erreichbar. Diese extremen Temperaturen und Drücke sind noch nicht ausreichend untersucht, um genaue Angaben über die zu erwartenden Konzentrationen zu machen. Aus den allgemeinen Überlegungen kann man zumindest die Tendenz wachsender Stickoxidbildung ableiten, die im chemischen Gleichgewicht durch die Nettogleichgewichts-Kurven ohne Dissoziation begrenzt sind. Das Verhältnis der Konzentration von [NO] und der Summe von [NO] $[O_2]$ und $[N_2]$ aus den berechneten Gleichgewichtsdaten / 54 / bei 50 Bar führt ebenfalls auf die Grenzkurve maximalen Stickoxidgehalts. Für 4000 K, 5000 K und 6000 K sind Vergleichswerte zu den Nettogleichgewichts-Kurven bestimmt worden. Durch kleine Kreise charakterisiert, sind sie in Abbildung 1 eingetragen. Sie stimmen gut mit der Grenzkurve für den Stickoxidgehalt der Zeldovich-Kette überein.

Eine andere Möglichkeit, die Stickoxidkonzentration zu vergrößern, beruht ebenfalls auf einem reduzierten Dissoziationsgrad. Eine Ausnutzung der Dissoziationsrelaxation, die durch schnelle Aufheizung der Luft oder allgemeiner einer Mischung aus molekularen Gaskomponenten erreicht werden kann, führt durch Atom-Molekül Reaktionen wie in der Zeldovich Kette (Chem. Reak. Gl. 1 und 2) bereits nach einer geringen Anfangsdissoziation zu einem separaten molekularen Gleichgewicht dieser Reaktionen, bevor die Dissoziation das chemische Gleichgewicht erreicht. Allgemein laufen die Reaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit auf das chemische Gleichgewicht zu. Beim Ausgleich der Reaktionsraten für Hin- und Rückreaktion erreichen die schnellsten Reaktionen zuerst ein separates Gleichgewicht, das sich bis zur Einstellung des vollständigen Gleichgewichts ständig der veränderten Gesamtsituation anpaßt.

Beim Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch ist der Zeldovich-Mechanismus für das separate Gleichgewicht der Moleküle des Sauerstoffs und des Stickstoffs mit dem gebildeten Stickoxid verantwortlich. Nach einer geringen Dissoziation des Sauerstoffs beginnt die Umsetzung in Stickoxid in Form einer Kettenreaktion. Dabei wird eine Stickoxidkonzentration erzeugt, die wesentlich über dem Gleichgewichtswert bei der jeweiligen Gastemperatur liegen kann. Man spricht hier vom Überschwingen der Stickoxidkonzentration. Die berechneten Überschwingmaxima NO_{max} für eine Aufheizung des Gasgemischs in 10 μs sind in Abbildung 1 ebenfalls wiedergegeben. Sie erreichen bis zu 15 Vol.% des Gesamtgases.

Um einen relativ hohen Anteil des gebildeten Stickoxids zu erhalten, muß das Gas vor der Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts abgekühlt werden. Das Gleichgewicht der Zeldovich-Kette, Chem. Reak. 1 und 2, führt jetzt durch die Rückreaktion zu schneller Zersetzung von NO bei der Anpassung an den zunehmenden Dissoziationsgrad. Daher benötigt man auch hier schnellere Abkühlvorgänge als bei der Ausbeutung der maximalen Gleichgewichtskonzentration von $\sim$ 5 Vol.% des Gesamtgases bei Normaldruck (1 Bar) und 3500 K Gastemperatur.

4. Simulationsrechnungen.

Die Simulationsrechnungen dienen als Grundlage für einen Vergleich verschiedener Lichtbogensysteme. Aus diesem Grund sind die Rechnungen nicht auf das hier verwendete System spezialisiert. Sie ermöglichen vielmehr durch einen großen Parameterbereich einen qualitativen Vergleich der Ausbeute und des Wirkungsgrads der Stickoxidbildung bei unterschiedlichen Systemen. Für einen genaueren Vergleich müssen spezielle Parameter - wie zum Beispiel Gaszufuhr, Energieversorgung, Wärmeleitverluste und Diffusionseinfluß - des jeweiligen System berücksichtigt werden. Für das untersuchte System wird das in Kapitel 7 in einem Vergleich der numerischen und experimentellen Ergebnisse durchgeführt.

4.1 Gültigkeitsbereich der Simulationsrechnungen.

Die Simulationsrechnungen erfassen nur Plasmen nahe am lokalen thermischen Gleichgewicht, Glimmentladungen können damit nicht beschrieben werden, da bei dieser Entladungsform extreme Abweichungen vom Gleichgewicht auftreten. Zum Vergleich der Rechnungen mit experimentellen Messungen müssen die Messungen einige Voraussetzungen erfüllen.

1. Chemisches Gleichgewicht wird nur als Grenzfall betrachtet.
2. Die Abweichungen vom lokalen thermischen Gleichgewicht sind gering.
3. Die Elektronentemperatur bleibt kleiner oder gleich 7000 K.
4. Die Gastemperatur bleibt nur geringfügig kleiner oder gleich der Elektronentemperatur.

Für die allgemeine Darstellung sind folgende zusätzlichen Vereinfachungen benutzt worden.

5. In der Reaktionskinetik sind nur die wichtigsten Molekülreaktionen berücksichtigt worden.
6. Die maximale thermische Enthalpie des Gasgemischs wird als Bezugspunkt für den optimal erreichbaren Wirkungsgrad gewählt.

Die Voraussetzungen sind im folgenden näher ausgeführt.

Zu 1.: Chemisches Gleichgewicht heißt z. B. auch Einstellung des thermischen Dissoziationsgrades. Bei 5000 K und 1 Bar entspricht das einer Dissoziation von 90 % des Sauerstoffgehalts und 5 % des Stickstoffanteils. Damit verbunden ist eine thermische Enthalpie, die bis zum Vierfachen der Enthalpie

der undissoziierten Molkülgase beträgt /55/. Allein aus diesem Grund ist eine Ausnutzung des chemischen Gleichgewichts für diese Reaktion bereits unwirtschaftlicher als eine Reaktionsführung bei reduziertem Dissoziationsgrad.

Zu 2.: Diese Voraussetzung ermöglicht die Anwendung der chemischen Ratenkoeffizienten der Literatur /11 - 41/. Die chemischen Ratenkoeffizienten sind als Funktion der Gastemperatur in Form der Arrheniusgleichung eingesetzt worden. Die Aufspaltung der Gastemperatur in Rotations- und Vibrationstemperatur, die in der Glimmentladung auftritt, ist in diesen Gleichungen nicht enthalten. Im Gegensatz zu den Stoßwellenplasmen, bei denen die Vibrationstemperatur relaxiert, bleibt in der Niederstromentladung die Translations- und Rotationstemperatur hinter der Vibrationstemperatur zurück. Eine um 1000 K höhere Vibrationstemperatur, die nach oben durch die Elektronentemperatur begrenzt ist, kann die Ratenkoeffizienten um einen Faktor 3 verändern /56/. In Kapitel 4.3 werden Abweichungen bis zu einem Faktor 4 diskutiert.

Zu 3.: In der Aufheizphase von Entladungen kann die Elektronentemperatur einen höheren Wert als die Gastemperatur annehmen, weil die elektrische Energie hauptsächlich über die Elektronen aufgenommen wird, die ihrerseits durch Stöße mit Molekülen und Ionen die Gasaufheizung bewirken. Bei Entladungen in strömendem Gas entspricht die Aufheizphase einer stationären Aufheizzone, in der diese Abweichung vom thermischen Gleichgewicht auftritt. Bei Elektronentemperaturen über 7000 K werden in reinem N_2 z. B. weniger als 20% der von den Elektronen abgegebenen Energie zur direkten Erhöhung der Gastemperatur verbraucht. Die abgegebene Energie dient in diesem Bereich der Elektronentemperatur primär zur Vibrationsanregung /52/. Die Translationstemperatur und die daran gekoppelte Rotationstemperatur, bezogen auf die mittlere kinetische

Energie und Rotationsenergie, wachsen bei der Aufheizung des Gases langsamer als die Vibrationstemperatur. Während in der Glimmentladung infolge geringerer Stoßfrequenzen daraus ein thermisches Nichtgleichgewicht resultiert, ergibt sich beim angeströmten Lichtbogen in der Aufheizzone - verursacht durch die hohe Wärmeleitung der kontrahierten Bogensäule - eine Relaxation von wenigen Mikrosekunden.

Nach Linder /56/ sind insbesondere beim Sauerstoff-Molekül durch Frank-Condon-Elektronenanlagerung zum Molekülion schnelle Aufheizung der Vibration und Prädissoziation zu erwarten. Mit der Dissoziation des Sauerstoffs beginnen auch die chemischen Reaktionen, die besonders im Gasgemisch aus Stickstoff und Sauerstoff die Thermalisation beschleunigen.

Zu 4.: Bei geringen Temperaturgradienten und bei ausreichender Aufenthaltsdauer des Gasgemischs in der Entladung reicht die Energieabgabe der Elektronen zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichts. Da die Elektronen die zugeführte Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen, kann die Gastemperatur nur kleiner oder gleich der Elektronentemperatur auftreten.

Zu 5.: Bei der Reaktionskinetik sind in der Simulationsrechnung nur die wichtigsten Reaktionen berücksichtigt. Außer Distickstoffmonoxid N_2O sind daher keine Moleküle mit drei Atomen berücksichtigt. Die Rechnungen zeigen auch für diese Gaskomponente keinen wesentlichen Beitrag. Elektronen und Ionen bleiben bis zu Gleichgewichtstemperaturen von 7000 K unter einer relativen Konzentration von ein Promille. Außer bei den Ionenreaktionen, die wegen der geringen Ionenkonzentration nicht berücksichtigt werden, sind die Elektronen nicht direkt an chemischen Reaktionen beteiligt. Nur im Nichtgleichgewichtsplasma führen die Elektronen zu zusätzlichen Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht, das hier jedoch

näherungsweise vorausgesetzt wird.

Zu 6.: Der äußere Wirkungsgrad einer experimentellen oder industriellen Anlage hängt von unterschiedlichen Parametern ab, die für jedes System getrennt berücksichtigt werden müssen. Teilweise sind diese Parameter auch unterschiedlich zu bewerten. Ein stabilisierender Vorwiderstand ist für eine industrielle Anlage nicht notwendig ein Verlustfaktor, da er durch einen industriellen Verbraucher zu ersetzen ist. Investitionskosten und Materialverschleiß dagegen sind in industriellen Anlagen wichtige Faktoren, die im experimentellen Stadium sehr schlecht abgeschätzt werden können.

Für die Entladung selbst sind andere Parameter wichtig, z. B. wieviel Energie durch Wärmeleitung oder Abstrahlung verloren geht, welcher Anteil der zugeführten Energie für die Gasaufheizung in der eigentlichen Reaktionszone ausgenutzt wird, oder wieviel Energie durch Wärmerückgewinnung gespart werden kann. Diese Parameter variieren erheblich von System zu System und können nicht in allgemeiner Form berücksichtigt werden. Die Bestimmung des Wirkungsgrades erfolgt daher für die Simulationsrechnung ohne diese Parameter über die Gasenthalpie mit Hilfe tabellierter Enthalpiedaten der einzelnen Komponenten /57/. Die chemischen Reaktionen sind durch die Reaktionsenthalpie berücksichtigt. Der Wirkungsgrad der Energieumwandlung im Plasma ist in der Simulationsrechnung als Verhältnis der Reaktionsenthalpie des gewonnenen Stickoxids zur maximalen Enthalpie des Gasgemischs definiert.

4.2 Rechenweg der numerischen Simulation.

Bei der Untersuchung einer plasmachemischen Gasreaktion im Lichtbogen oder in einer anderen Plasmaquelle wird das zu untersuchende Gas durch das Plasma geführt. Beim thermischen Plasma dient die hohe Temperatur des Plasmazustandes zur Aktivierung der gewünschten chemischen Reaktionen. Für eine näherungsweise Beschreibung benötigt

man den zeitlichen Temperaturverlauf, den das Gasgemisch beim Durchströmen des Plasmas erfährt. Da das Plasma im allgemeinen keine einfache Geometrie besitzt, gilt ein solcher Temperaturverlauf nur für einen bestimmten Weg durch das Plasma exakt. Die numerische Simulation folgt einem solchen Weg durch das Plasma. Um auch Aussagen über die Empfindlichkeit der Reaktionsrate in der Umgebung eines solchen Weges durch das Plasma zu erhalten, bei dem der zeitliche Temperaturverlauf verändert ist, wird eine möglichst einfache Temperatur-Zeit-Kurve abgeschätzt, die anschließend einer Variation unterworfen wird.

Aufheizung und Abkühlung folgen einer exponentiellen Ausgleichskurve entsprechend dem Newtonschen Abkühlungsgesetz. Der Übergang zwischen den Kurven ist geglättet. Die Integrationsstützpunkte sind in einer Tabelle mit der Temperatur als Funktion der Zeit wiedergegeben. Zwischen diesen Stützpunkten wurde linear interpoliert. Die tabellierte, nicht gemessene Kurve dient als Ausgangsform für eine Variation der Maximaltemperatur und des Zeitintervalls zwischen den Stützpunkten. Durch den exponentiellen Abkühlungsvorgang entspricht die Variation der Zeitintervalle gleichzeitig einer reziproken Variation der Quenchrate. Dabei wird die Quenchrate als negative Steigung der Temperatur-Zeit-Kurve bei 1000 K definiert. Durch diese Definition läßt sich die Quenchrate Q (1000 K) anstelle der weniger informativen Zeitintervalle Δt als Variationsparameter verwenden.

Temperaturtabelle ($T(t_\ell)$, $t_\ell = \ell \cdot \Delta t$, $0 \leq \ell \leq 35$, $T_{max} = 4500$ K):

$T(t_\ell)$ in K

451	470	490	525	602	2200	4470	4450	4350	4215	4050	3850
3625	3415	3150	2980	2275	2560	2340	2130	1939	1760	1595	1435
1310	1200	1100	1010	940	880	830	775	730	710	690	

Bei der Variation der Maximaltemperatur wird nur die Temperaturzunahme gegenüber der Betriebstemperatur von 500 K mit dem

Quotient aus der neuen und alten Maximaltemperatur multipliziert.

$$T'(t) = (T(t)-500\ K)\cdot T'_{max} / T_{max} + 500\ K$$

Durch die Variation der beiden Parameter T_{max} und Q (1000 K) kann man den Einfluß auf das Überschwingverhalten der Stickoxidkonzentration in allgemeiner Form untersuchen.

Zur leichteren Kontrolle der Rechnung wird mit relativen Kon - zentrationen gearbeitet, die durch Normierung erreicht werden. Für die Rechnung mit den chemischen Ratenkoeffizienten wird eine molare Normierung angewendet.

Gl.: 4.2.1 $$\sum_{m=1}^{NC} c_m = 1$$

Eine andere Normierung bezieht sich auf alle Teilchen, die zu Anfang in einem Mol des Gasgemischs enthalten sind. Die Änderung der Teilchenzahl durch Dissoziation oder Assoziation der verschiedenen Moleküle gibt dabei als verallgemeinerter Dissoziationsgrad α die Abweichung der Normierungskonstante von 1 an.

Gl.: 4.2.2 $$\sum_{m=1}^{NC} c_m' = M' = 1 + \alpha$$

Diese Normierung liefert direkt den Stickoxidanteil in Vol. % bezogen auf ein kaltes Gasgemisch, das nach der Abkühlung als zweiatomiges Gas vorliegt. Benutzt wird die ideale Gasgleichung mit der molaren Dichte ρ_{mol}, dem Druck p, der Temperatur T und der idealen Gaskonstante R_{id} ($_{mol}$ = molar, $_{id}$ = ideal):

Gl.: 4.2.3 $$p = \rho_{mol} \cdot R_{id} \cdot T$$

Folgende Moleküle mit dem Molekülindex m werden berücksichtigt:

m	Molekül
1	N
2	O
3	N_2
4	O_2
5	NO
6	N_2O
0	M (Beliebiger Stoßpartner)

Die berücksichtigten Reaktionen sind durch die Reaktionsgleichung gegeben. Die chemischen Reaktionsgleichungen 1 und 2 bilden die Zeldovich-Kettenreaktion,im folgenden vereinfacht als Zeldovich-Kette bezeichnet. Bei diesen Reaktionen tauscht ein freies Atom den Platz mit einem gebundenen Atom. Die Reaktion benötigt daher weniger Reaktionsenergie als eine Dissoziationsreaktion. Die Zeldovich-Kettenreaktion kann wie die Knallgasreaktion nur ablaufen, wenn von einer Molekülsorte bereits eine atomare Anfangskonzentration gegeben ist. In diesem Fall ist die Sauerstoffdissoziation, gemäß der chemischen Reaktionsgleichung 3, die Voraussetzung für diese Reaktionskette. Diese 3 Reaktionen werden als Zeldovich-Mechanismus bezeichnet.

Gegenüber diesen Reaktionen stellen die übrigen Reaktionen 4 bis 8 nur eine Korrektur dar. Wie nachträglich aus den Rechnungen ersichtlich wird, heben sich die Beiträge dieser Reaktionen bei der Bildung von Stickoxid im chemischen Nichtgleichgewicht teilweise auf.

Chem. Reak. Gl. : 1 $O_2 + N \rightleftharpoons NO + O$

Chem. Reak. Gl. : 2 $N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$

Chem. Reak. Gl. : 3 $O_2 + M \rightleftharpoons M + 2\,O$

Chem. Reak. Gl. : 4 $N_2 + M \rightleftharpoons M + 2\,N$

Chem. Reak. Gl. : 5 $NO + M \rightleftharpoons M + N + O$

Chem. Reak. Gl. : 6 $N_2O + O \rightleftharpoons 2\,NO$

Chem. Reak. Gl.: 7 $N_2 + O_2 \rightleftharpoons N_2O + O$

Chem. Reak. Gl 8 $N_2O + M \rightleftharpoons N_2 + O + M$

Die Reaktionsraten werden durch die Ratenkoeffizienten $K_{f,n}$, $K_{b,n}$ bestimmt /19-49/, die als Funktion der Temperatur gegeben sind. $K_{f,n}$ und $K_{b,n}$ entsprechen der Hin- und Rückreaktion zur Reaktionsgleichung n.

Tabelle der Ratenkoeffizienten $K_{f,n}$, $K_{b,n}$

n	$K_{f,n}$ in $cm^6 \cdot mol^{-2} \cdot sec^{-1}$	$K_{b,n}$ in $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$
1	$6.4 \cdot 10^9 \cdot Exp(-3150/T) \cdot T \cdot \frac{mol}{cm^3}$	$1.5 \cdot 10^9 \cdot Exp(-1950/T) \cdot T$
2	$7.6 \cdot 10^{13} \cdot Exp(-38000/T) \cdot \frac{mol}{cm^3}$	$1.6 \cdot 10^{13}$
3	$2.56 \cdot 10^{16} \cdot Exp(-59340/T) \cdot T^{-0.5}$	$3.3 \cdot 10^{10} \cdot T^{0.2}$
4	$1.39 \cdot 10^{10} \cdot Exp(-113200/T) \cdot T^{-1.6}$	$8.56 \cdot 10^{19} \cdot T^{-1.6}$
5	$4.0 \cdot 10^{20} \cdot Exp(-75500/T)$	$6.4 \cdot 10^{16} \cdot T^{-0.5}$
6	$1.0 \cdot 10^{14} \cdot Exp(-14100/T) \cdot \frac{mol}{cm^3}$	$1.3 \cdot 10^{14} \cdot Exp(-32100/T)$
7	$6.3 \cdot 10^{13} \cdot Exp(-55200/T) \cdot \frac{mol}{cm^3}$	$1.0 \cdot 10^{14} \cdot Exp(-14100/T)$
8	$5.0 \cdot 10^{14} \cdot Exp(-29000/T)$	$1.4 \cdot 10^{13} \cdot Exp(-10400/T)$

Die Berechnung der normierten Reaktionsraten und der relativen Konzentration erfolgt mit Hilfe einer Reaktionsmatrix $ME_{n,m}$, die die Änderung der Molanzahl gemäß der Reaktionsgleichungen wiedergibt. Die rechte Seite der Reaktionsgleichung gibt die entsprechenden Komponenten wieder, die daher mit einem positiven Vorzeichen berücksichtigt werden. Die freien Stoßpartner M werden bei der Ratenbestimmung auf beiden Seiten berücksichtigt.

Matrixelemente der Reaktionsgleichungen. $ME_{n,m}$:

Chem. Symb.	M	N	O	N_2	O_2	NO	N_2O
Sorte: m	0	1	2	3	4	5	6 (= NC)
Gl.: n							
1	0	- 1	+ 1	0	- 1	+ 1	0
2	0	+ 1	- 1	- 1	0	+ 1	0
3	± 1	0	+ 2	0	- 1	0	0
4	± 1	+ 2	0	- 1	0	0	0
5	± 1	+ 1	+ 1	0	0	- 1	0
6	0	0	- 1	0	0	+ 2	- 1
7	0	0	+ 1	- 1	- 1	0	+ 1
8 (= NG)	± 1	0	+ 1	+ 1	0	0	- 1

Mit einer Hilfsmatrix $HE_{n,m}$ gebildet aus den positiven Elementen der Reaktionsmatrix, werden die Rückreaktionen getrennt berechnet. Die Differenz aus Hilfsmatrix und Reaktionsmatrix liefert die Hinreaktionen. Die Matrixelemente dienen bei der Bestimmung der Raten als Exponent der molaren Konzentration der an den Reaktionen beteiligten Komponenten. Durch Logarithmierung erhält man die normierten Raten $R_{f,n}$ und $R_{b,n}$ für Hin- und Rückreaktion der Einzelreaktion n über eine Summation:

Gl.: 4.2.4 $$R_{f,n} = \frac{K_{f,n}}{\rho_{mol}} \cdot Exp\left(\sum_{m=0}^{NC} \{\ln(C_m \cdot \rho_{mol}) \cdot (HE_{n,m} - ME_{n,m})\}\right)$$

Gl. 4.2.5 $$R_{b,n} = \frac{K_{b,n}}{\varrho_{mol}} \cdot Exp\left(\sum_{m=0}^{NC}\left\{\ln(c_m \cdot \varrho_{mol}) \cdot HE_{n,m}\right\}\right).$$

Die normierte Reaktionsrate der Einzelreaktion stellt den relativen Verlust an Ausgangssubstanz und den Gewinn an Endsubstanz dar. Die Nettorate R_n ist die Differenz von Rück- und Hinrate. Mit der Reaktionsmatrix erhält man durch Aufsummation der Nettoraten die Änderung der relativen Konzentrationen. Durch das positive Vorzeichen der freien Stoßpartner beschreibt M' die relative Molzahländerung durch Dreierstoßreaktionen.

Gl.: 4.2.6 $$R = \frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_{n=1}^{NG}(ME_{n,m} \cdot R_n).$$

Die Integration der Raten erfolgt durch Vorgabe der Zeitschritte δt. Eine Schrittweitensteuerung erfolgt durch eine relative Integrationsschranke, die an die Änderung der relativen Konzentration gekoppelt ist. Die maximale Änderung wird auf 0.1% begrenzt.

G.: 4.2.7 $$\frac{\partial c_m}{\partial t} \cdot \frac{\delta t}{c_m} = 0.001$$

Eine Kontrollrechnung bei doppelter Rechengenauigkeit ergibt das gleiche Ergebnis, die einfache Genauigkeit reicht daher für die Rechnung aus. Auch beim Vergleich mit einem Integrationsprogramm mit größerer Schrittweite und zusätzlicher Genauigkeitskontrolle bleiben die Abweichungen innerhalb der vorgegebenen Genauigkeit.
Bei der schnellen Temperaturänderung in der Aufheizphase muß auch die Schrittweite des Integrationsprogramms angepaßt werden, daher ist die einfache Kontrolle sinnvoller und schneller als das Integrationsprogramm, das nur zur Kontrolle eingesetzt wird. Durch ständige Anpassung der Schrittweite δt an die Integrationsgrenze erfolgt die Integration:

Gl.: 4.2.8 $$c_m(t + \delta t) = c_m(t) + \delta t \cdot \frac{\partial c_m}{\partial t}.$$

Für die Bestimmung des Wirkungsgrads der Umwandlung elektrischer Energie in chemische Bindungsenergie wird die Enthalpie des Gasgemisches benötigt. Ohne Berücksichtigung der Mischungsenthalpie ergibt sich die Gesamtenthalpie als Summe der Einzelenthalpien. Bis auf die Aufheizzone, in der die Gastemperatur in Vibrations- und Rotations- und Translationstemperatur aufspaltet, liefert die Summation die Enthalpie in Abhängigkeit von der Gastemperatur und den molaren Konzentrationen C_m, die nicht im chemischen Gleichgewicht zu sein brauchen. Mit der molaren Bildungsenthalpie $H_B(m)$ und der Enthalpie $H'(T,m)$ der Sorte m bei der Gastemperatur T ergibt sich die Gesamtenthalpie:

Gl.: 4.2.9 $$H(T,m) = \sum_{m=1}^{NC} C_m \cdot \left\{ H'(T,m) + H_B(m) \right\}$$

Die verwendeten Enthalpiedaten sind in der folgenden Tabelle mit $H_B(m)$ und $H'(T,m)/T$ wiedergegeben:

Tabelle der Enthalpiedaten:

$H_B(m)$ in $J \cdot Mol^{-1}$.

m	1	2	3	4	5	6
$H_B(m)$	468737.	245000.	0.	0.	89854.	84958.

$H'(T,m)/T$ in $J \cdot Mol^{-1} K^{-1}$.

T/K	N	O	N_2	O_2	NO	N_2O
300	20.79	22.55	29.08	29.00	30.77	32.15
400	20.79	22.32	29.10	29.21	30.55	34.37
500	20.79	22.13	29.16	29.49	30,49	36.41
1000	20.79	21.58	30.14	31.37	31.41	44.10
1500	20.79	21.34	31.39	32.84	32.62	49.80
2000	20.79	21.21	32.42	33.93	33.53	52.00
2500	20.79	21.13	33.20	34.81	34.15	53.30
3000	20.81	21.09	33.81	35.58	34.67	54.50
3500	20.85	21.08	34.30	36.27	35.15	55.50
4000	20.94	21.09	34.70	36.89	35.52	56.30
4500	21.10	21.13	35.04	37.44	35.83	57.10
5000	21.45	21.21	35.33	37.92	36.13	57.80
5500	21.85	21.34	35.58	38.24	36.38	58.00
6000	22.30	21.58	35.78	38.49	36.58	58.05
7000	23.20	22.06	36.18	38.99	36.98	58.15

Der maximale theoretische Wirkungsgrad ohne Berücksichtigung der Diffusionsgewinne und der Wärmeleitungs- und Strahlungsverluste ergibt sich als Verhältnis der Bildungsenthalpie $H_B = H_B(5)$ des gewonnenen Stickoxids und der maximalen thermischen Enthalpie des Gasgemischs.

Gl.: 4.2.10 $$\eta = \frac{H_B \cdot c_5}{H_{max}(T,m)}$$

In dieser Arbeit werden verschiedene Vergleichswerte zu diesem maximalen theoretischen Wirkungsgrad benutzt, die sich durch die Berücksichtigung zusätzlicher Verlustmechnismen unterscheiden. Am nächsten kommen dem theoretischen Wirkungsgrad η die auf eine einzelne Konvektionszelle bezogene Angabe, η_k, und die für diese Zelle berechneten Angaben, η_c, η_c' und η_d', die, basierend auf der Ausgangsnäherung der konvektiven Kühlung des Lichtbogens, in erweiterter Näherung die Wärmeleitungsverluste und die Diffusionsgewinne berücksichtigen. Dem experimentellen η_k entspricht die Relation zwischen der Bindungsenergie des gewonnenen Stickoxids und der vom Gasstrom abgeführten Wärmemenge, ΔH_w, wenn die Verluste im Bereich der Elektroden vernachlässigt werden können.

Die Berücksichtigung dieser Verlustzonen führt zu dem experimentellen Wirkungsgrad η_{exp}, dem Quotienten aus gewonnener chemischer Energie und der im Lichtbogensystem umgesetzten elektrischen Energie. Berücksichtigt man außerdem die Verluste im Vorwiderstand und in den elektrischen Versorgungssystemen, so erhält man den noch weiter reduzierten Gesamtwirkungsgrad, η_g. Der Gesamtwirkungsgrad kommt dem technischen Wirkungsgrad η_t systematisch am nächsten. Der technische Wirkungsgrad unterscheidet sich zusätzlich durch Berücksichtigung von Investitionskosten, die aus einem experimentellen System nicht ohne weiteres extrapoliert werden können.

Der Vergleich experimenteller und technischer Angaben ist durch die Untersuchung von Teilaspekten im Experiment verzerrt. Da im Experiment spezielle Eigenschaften untersucht werden sollen, ist eine technische Optimierung nicht immer durchführbar und auch nicht immer sinnvoll. Zum Beispiel durch die Aufspaltung der Stromzufuhr über mehrere Elektroden ist einerseits selbst bei einer Thyristorregelung ein Vorwiderstand nötig, der die experimentellen Verluste vergrößert. Durch symmetrische Anordnung dieser Elektroden um die Lichtbogenachse wird andererseits die Symmetrie des Lichtbogens verbessert, die für spektroskopische Messungen notwendig ist.

4.3 Ergebnisse der numerischen Simulation.

Mit den Ratenkoeffizienten der chemischen Reaktionen (Chem. Reak. Gl. 1 - 8) läßt sich die Konzentration der wichtigsten Moleküle näherungsweise über ein Computerprogramm berechnen. Für die Beschreibung ist in Abbildung 2 eine Temperatur-Zeit-Kurve mit den Parametern T_{max} = 4860 K und einer Quenchrate Q (1000 K) = 10^7 K/sec als Beispiel wiedergegeben. Diese Kurve entspricht nach der Rechnung der optimalen Situation, die sich für diese Quenchrate bei der gegebenen Form der Temperatur-Zeit-Kurve bei Variation der Maximaltemperatur ergibt. Obwohl sich die mittlere Quenchrate bei Variation der Maximaltemperatur ändert, bleibt die auf den Temperaturbereich von 1000 K bezogene Quenchrate Q (1000 K) durch die exponentielle Abkühlkurve konstant. Die hier als Parameter gewählte Quenchrate ist daher nicht mit der üblicherweise gegebenen mittleren Quenchrate identisch. In der Abbildung 2 sind die als Funktion der Zeit gebildeten relativen Konzentrationen an atomarem Sauerstoff und Stickoxid wiedergegeben. An den um einen Faktor 10 verkleinert wiedergegeben relativen Konzentrationen vom molekularem Sauerstoff und Stickstoff ist der Verbrauch der Ausgangssubstanz abzulesen. Gegenüber diesen 4 Komponenten wird der atomare Stickstoff und Distickstoffmonoxid nur bis zu relativen Konzentrationen unter 0.01 Vol.% gebildet, die in der linearen Auftragung in Abbildung 2 im Vergleich

zu den übrigen Konzentrationen nicht darstellbar sind.

Die Dissoziation des Sauerstoffs beginnt kurz vor der Einstellung der Maximaltemperatur. Erst nach dem Auftreten des atomaren Sauerstoffs beginnt die Kettenreaktion des Zeldovich-Mechanismus zu arbeiten. Die Stickoxidbildung überholt die Sauerstoffdissoziation und erreicht bei maximalem Stickoxidgehalt das Nettogleichgewicht der Kettenreaktion der Stickoxidbildung durch die Hinreaktion und den Zerfall in der Rückreaktion. Da das Nettogleichgewicht das Verhältnis zwischen molekularem Sauerstoff und Stickstoff auf der einen Seite und Stickoxid auf der anderen Seite festlegt, wird durch die langsam fortschreitende Dissoziation des Sauerstoffs die Gleichgewichtskonzentration des Stickoxids mit der des molekularen Sauerstoffs reduziert. Aus diesem Grund ist die Maximalkonzentration an Stickoxid in einem Quenchprozess infolge der Rückreaktion nicht ohne Verluste zu erhalten. Erst beim Unterschreiten einer Temperatur von 800 K wird Stickoxid metastabil, der Zerfall wird dadurch gestoppt.

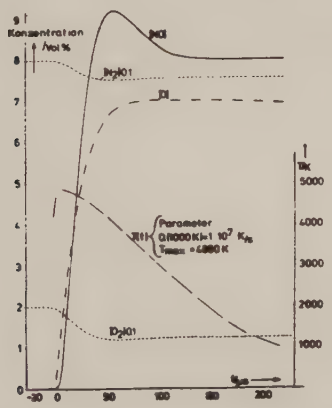

Abb. 2: Optimierungsbeispiel NO-Ausbeute.

Die relative Optimierung der Stickoxidbildung für eine Form der Temperatur-Zeit-Kurve bei Variation der Maximaltemperatur resultiert aus dem Verhältnis der Stickoxidbildung und der Sauerstoffdissoziation. Bei höherer Maximaltemperatur wird das Nettogleichgewicht zwar bei höherer Stickoxidkonzentration und zu einem früheren Zeitpunkt erreicht, durch die ebenfalls beschleunigte Dissoziation des Sauerstoffs wird das Nettogleichgewicht jedoch durch den Abbau des molekularen Sauerstoffs zu schnell verschoben. Der Stickoxidzerfall nimmt daher schneller zu als das Maximum des Stickoxidgehalts wächst, so daß der Endgehalt niedriger ausfällt als bei der optimalen Situation. Das in Abbildung 2 wiedergegebene Ergebnis entspricht einer solchen optimalen Situation bei konstanter Quenchrate Q (1000 K) = 10^7 K/s.

Variiert man neben der Maximaltemperatur auch die Quenchrate, so verschiebt sich das Temperaturoptimum mit wachsender Quenchrate zu höheren Temperaturen. Innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Simulationsrechnungen nimmt die erzielbare Konzentration an Stickoxid nach dem Quenchprozess dabei weiter zu. Das relative Temperaturoptimum erreicht 7000 K bei einer Quenchrate von Q (1000 K) = $5 \cdot 10^7$ K/sec mit einem berechneten Stickoxidgehalt von über 11 Vol. % nach dem Quench-Prozess. Das Ergebnis der doppelten Variation ist in Abbildung 3 dreidimensional über dem Variationsbereich wiedergegeben.

Für den Bereich niedriger Quenchrate erhält man praktisch nur noch Stickoxidkonzentrationen unter der Gleichgewichtskonzentration. Für die Quenchrate von Q (1000 K) = 50 000 K/sec liegt das Temperaturoptimum bei 3200 K, und der Stickoxidanteil beträgt etwa 2.5%, ein Wert, der typisch ist für die Ausbeute technischer Verfahren wie z. B. das Birkeland-Eyde-Verfahren. Die technischen Verfahren haben mit vergleichbaren Temperaturen um 3500 K gearbeitet und mit Abkühlzeiten von 10 bis 50 msec ebenso bei vergleichbarer Quenchrate von etwa 10^5 K/sec.

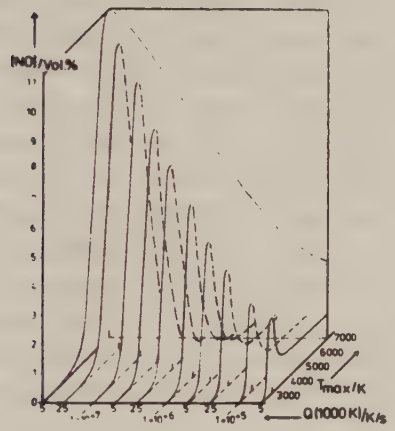

Abb. 3: NO-Ausbeute über der Variation von T_{max} und Q (1000 K)

Eine Extrapolation über 7000 K deutet auf einen weiteren Anstieg der erzielbaren Endkonzentration an Stickoxid bei entsprechend höheren Quenchraten hin. Mit steigender Temperatur sind die Ionenreaktionen infolge steigender Ionenkonzentrationen jedoch nicht mehr vernachlässigbar, so daß die chemische Gesamtreaktion einen anderen Verlauf nehmen kann, die Extrapolation erfolgt daher nicht mehr innerhalb der gegebenen Voraussetzungen.

Für die Stickoxidgewinnung ist nicht allein der Stickoxidendgehalt sondern auch der Wirkungsgrad, mit dem es gewonnen wird, wichtig. Als ein Maß für den Wirkungsgrad wird hier die Umwandlung elektrischer in chemische Energie in Form der Bindungsenergie des Stickoxids im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen berücksichtigt. Die elektrische Energie, die in der Entladung umgesetzt wird, kann im günstigsten Fall bei konvektiv gekühlten thermischem Plasma fast vollkommen in thermische Enthalpie umgewandelt werden. Der Quotient aus der Bindungsenergie des Stickoxids und der maximalen

thermischen Enthalpie liefert einen Näherungswert für den Wirkungsgrad. Verluste, die z.B. durch Wärmeleitung oder Strahlung entstehen, sind dabei nicht berücksichtigt, da sie für jedes Experiment unterschiedlich sind. Die wiedergegebenen Rechnungen enthalten daher mit Ausnahme der zur Aufheizung benutzten Enthalpie des Gasgemischs, die nicht zurückgewonnen wird, keine anderen Verluste (Gl.: 4.2.10.). Die Wiedergabe des so vereinfachten Wirkungsgrads über dem Variationsgebiet von Maximaltemperatur und Quenchrate zeigt in Abbildung 4 bei einer Maximaltemperatur von 5300 K und bei einer Quenchrate von 10 K/sec ein Maximum des Wirkungsgrad von $\eta_{max} = 4.5\%$. Dieser Wert entspricht dem Stickoxidgehalt von ~ 8 Vol.% in Abbildung 2. Obwohl der Stickoxidanteil bei höheren Maximaltemperaturen und Quenchraten weiter ansteigt, nimmt der Wirkungsgrad der Stickoxidbildung ab.

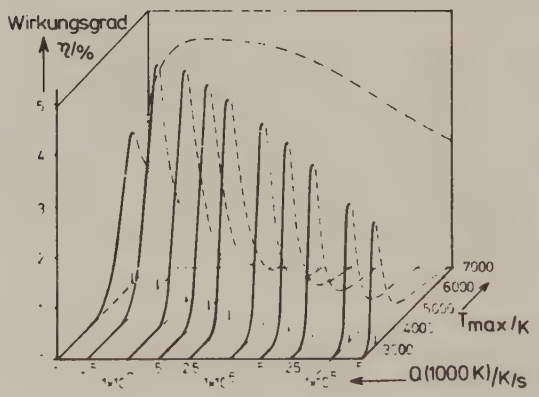

Abb. 4: Wirkungsgrad η der NO-Ausbeute über der Variation von T_{max} und Q (1000 K).

Durch zunehmende Dissoziation von Sauerstoff und Stickstoff steigt die thermische Enthalpie schneller in diesem Variationsgebiet als die Bildungsenthalpie des freiwerdenden Stickoxids. Der Grenzwert

für niedrige Quenchrate gibt mit einem Wirkungsgrad von η = 2.5% ebenso wie der Stickoxidgehalt in diesem Gebiet einen Vergleichswert zu den technisch erreichten Werten. An der Projektion der relativen Maxima des Wirkungsgrads über der Quenchrate erkennt man zwischen $2. \cdot 10^6$ und $2. \cdot 10^7$ K/sec nur einen schwachen Anstieg der Maxima zwischen 4 und 4.5%.

Für eine weitere Optimierung des Wirkungsgrads der Stickoxidgewinnung sollte die Maximaltemperatur nur einen Wert von etwa 4000 K erreichen, der dem Beginn dieser Zone entspricht, während die Abkühlung mit der höchsten technisch möglichen Quenchrate erfolgen sollte. Eine Rechnung für einen veränderten zeitlichen Temperaturverlauf liefert für eine konstante Quenchrate von $3. \cdot 10^7$ K/sec und eine konstante Maximaltemperatur von 4000 K einen Anstieg des maximalen Wirkungsgrads auf etwa 5.4%. Die Optimierung des Wirkungsgrads erfolgt dabei rechnerisch auf zwei verschiedene Weisen. Im ersten Fall wird die Aufheizrate entsprechend einer variablen Gasgeschwindigkeit variiert, im zweiten Fall wird nach kurzer Aufheizphase auf die Maximaltemperatur entsprechend einer variablen Aufenthaltsdauer im Plasma die Zeitspanne bei dieser Temperatur variiert. In beiden Fällen stellt sich der optimale Wirkungsgrad erst ein, wenn der Quenchvorgang einsetzt, kurz bevor das Gleichgewicht der Zeldovich-Kettenreaktion erreicht wird. Trotz unterschiedlichem Temperaturverlauf liefert die Rechnung für beide Fälle einen etwa gleichhohen Wert für den optimalen Wirkungsgrad. Wichtiger als der genaue Aufheizvorgang sind für die Optimierung des Wirkungsgrads daher die Erreichung des Gleichgewichts der Zeldovich-Kettenreaktion vor dem Dissoziationsgleichgewicht des Sauerstoffs und der schnelle Abkühlvorgang. In Abbildung 5 und 6 sind für beide Fälle als Funktion des jeweiligen Variationsparameters - der Aufheizrate bzw. der Aufenthaltsdauer im Plasma- die Maximalkonzentration von Stickoxid und atomaren Sauerstoff, sowie der Endge-

halt an Stickoxid und der Wirkungsgrad wiedergegeben.

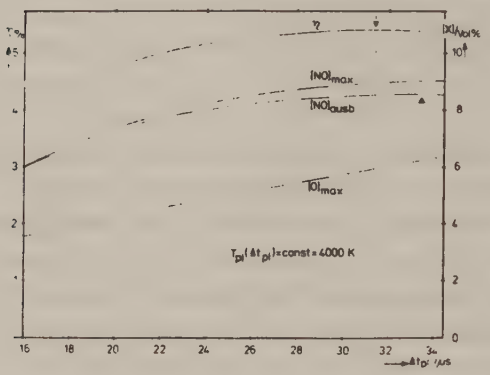

Abb. 5: Variation der Plasmaaufenthaltsdauer Δt_{pl} bei T_{max} = 4000 K

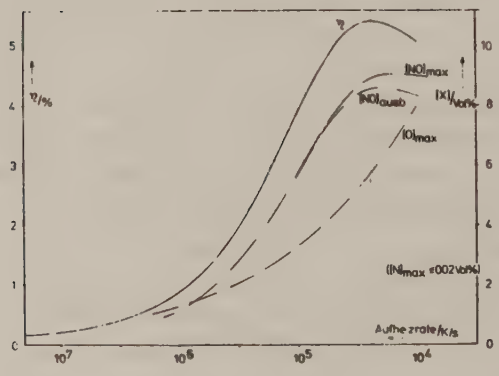

Abb. 6: Variation der Aufheizrate bei T_{max} = 4000 K

Beginnt der Abkühlvorgang wesentlich vor dem Erreichen des maximalen Stickoxidgehalts, so wird dabei infolge der hohen Quenchrate kaum Stickoxid zersetzt. Beginnt der Abkühlvorgang zu spät, d.h. nach dem Erreichen des Gleichgewichts zwischen Stickoxidbildung und Zersetzung, so überwiegt beim Abkühlen die Zersetzung. Aus diesem Grund wird der maximale Endgehalt an Stickoxid erzielt, wenn, wie aus den wiedergegebenen Rechnungen sichtbar wird, der Abkühlvorgang vor dem Erreichen des maximalen Stickoxidgehalts einsetzt. Durch die fortschreitende Dissoziation von Sauerstoff wächst die thermische Enthalpie des Gasgemischs auch bei maximalem Endgehalt an Stickoxid weiter. Daher wird das Optimum des Wirkungsgrads systematisch vor Einstellung des maximalen Endgehalts erreicht.

Die Genauigkeit der Rechnungen ist begrenzt durch die Genauigkeit der eingegebenen Daten. Darunter besitzen die chemischen Ratenkoeffizienten die größte Fehlerangabe. Im Bereich direkt messbarer Ratenkoeffizienten wird der Fehler mit 30% angegeben, während bei indirekter Messung durch Extrapolation oder durch Berechnung aus Rückreaktion und Gleichgewichtsdaten der Fehlerbereich mit einem Faktor 2 bis 3 angegeben wird. Der Fehler ist daher für hohe Temperatur systematisch größer als im Gebiet der Raumtemperatur. Für eine Fehlerabschätzung wird die Rechnung mit variierten Ratenkoeffizienten durchgeführt, die um einen Faktor 2 im gesamten Temperaturbereich verändert sind.

Eine Veränderung aller Ratenkoeffizienten in gleicher Richtung hat für die Berechnung der chemischen Reaktionen den gleichen Effekt wie eine Veränderung der Zeitintervalle bei sonst gleichem Temperaturverlauf. Das entspricht aber in der gegebenen Rechnung einer Variation der Quenchrate. Der erreichbare Wirkungsgrad verschiebt sich in der gewählten Vereinfachung daher nur im Variationsgebiet aus Maximaltemperatur und Quenchrate. Da sich jedoch die Verluste durch Wärmeleitung und Strahlung bei einer Veränderung der Gas-

geschwindigkeit ändern, verändert sich der Wirkungsgrad eines experimentellen Systems entsprechend dem Anteil dieser Verluste, die in der Näherung nicht enthalten sind.

Der Fehler zwischen den Ratenkoeffizienten für Hin- und Rückreaktion einer Reaktionsgleichung ist durch die Kopplung an die Gleichgewichtsdaten klein gegenüber dem Fehler der Ratenkoeffizienten aller Reaktonen insgesamt und braucht daher nicht diskutiert zu werden.

Auch der Fehler der Ratenkoeffizienten verschiedener Reaktionsgruppen untereinander ist durch die Kopplung an das chemische Gleichgewicht geringer als der Faktor 2, der hier für eine Abschätzung beibehalten wird. Verändert man z. B. das Verhältnis der Reaktion des Zeldovich-Mechanismus untereinander, durch Beschleunigung der Zeldovich-Kettenreaktion und durch Verlangsamung der Sauerstoffdissoziation jeweils um einen Faktor 2, beziehungsweise umgekehrt, so ist der relative Faktor zwischen beiden Ratenkoeffizienten 4. Die Veränderung um diesen Faktor schließt die möglichen Fehlerquellen, die sich aus der Ungenauigkeit der Ratenkoeffizienten ergeben, mit Sicherheit ein. Eine Rechnung mit den so veränderten Ratenkoeffizienten führt bei gleicher Maximaltemperatur und Quenchrate zu den Grenzen des erreichbaren Wirkungsgrads. Eine Variation der Maximaltemperatur zeigt zusätzlich eine geringfügige Verschiebung der optimalen Situation für den jeweiligen Satz von Ratenkoeffizienten an. In Abbildung 7 sind die vier beschriebenen Grenzfälle im Vergleich zur Rechnung mit den unveränderten Ratenkoeffizienten wiedergegeben. Aufgetragen ist der Wirkungsgrad über der Maximaltemperatur. Die Kurvenstücke zeigen den Bereich der Optimierung für je einen Satz von Ratenkoeffizienten. Der Index F (Z) gibt jeweils den Faktor der Zeldovich-Kettenreaktion (Chem. Reak. Gl. 1, 2) an, während F (R) den Faktor der übrigen Reaktionen einschließlich der Sauerstoffdissoziation darstellt. Obwohl die Ratenkoeffizienten um einen Faktor vier verändert sind, schwankt der maximal erzielbare Wirkungsgrad nur zwischen vier und fünf Prozent, d. h. die relative Änderung beträgt maximal zwanzig Prozent.

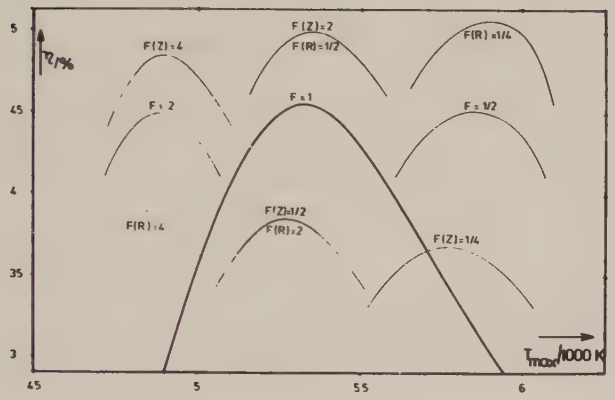

Abb. 7: Einfluß der Fehlergrenzen auf den Wirkungsgrad η der NO-Ausbeute.

Der Einfluß der Ratenkoeffizienten auf den Wirkungsgrad der Stickoxidbildung wird deutlich an den Nettoraten der einzelnen Reaktionen. Da das Gleichgewicht nicht verändert wird,führt eine Verlangsamung der Kettenreaktion bei schnellerer Dissoziation des Sauerstoffs zu einer Abnahme des zeitlichen Abstands der Gleichgewichtseinstellung der einzelnen Reaktionen. Das hat zur Folge, daß sowohl die maximal erreichbare Stickoxidkonzentration abnimmt, als auch die thermische Enthalpie des Gasgemischs durch Zunahme des Dissoziationsgrades zunimmt. Beides führt zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades. In den Abbildungen 8, 9 und 10 sind die netto Reaktionsraten für die verschiedenen Faktoren der Ratenkoeffizienten wiedergegeben. Die Abbildungen zeigen die Raten als Funktion der Zeit für die optimale Temperatur-Zeit-Kurve mit der Maximaltemperatur von 5300 K, die ebenfalls wiedergegeben ist. Für F = 1 mit den unveränderten Ratenkoeffizienten zeigen die wiedergegebenen Nettoraten R_1, R_2 sehr deutlich den Charakter der Kettenreaktion.

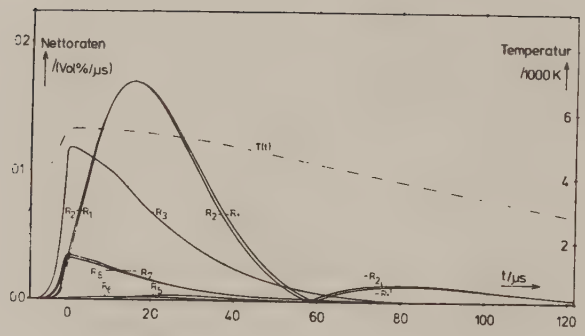

Abb. 8: Nettoreaktionsraten mit gegebenen Ratenkoeffizienten.

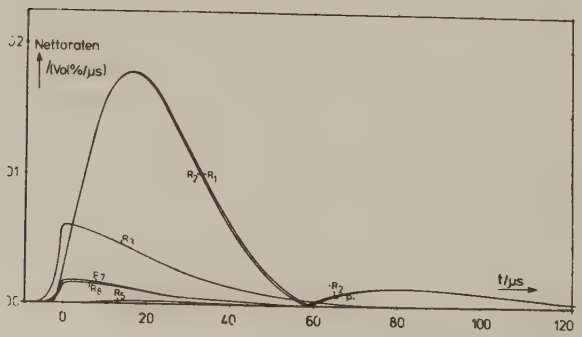

Abb. 9: Nettoraten mit variierten Ratenkoeffizienten,
Faktoren: F (R) = 0.5, F (Z) = 2.

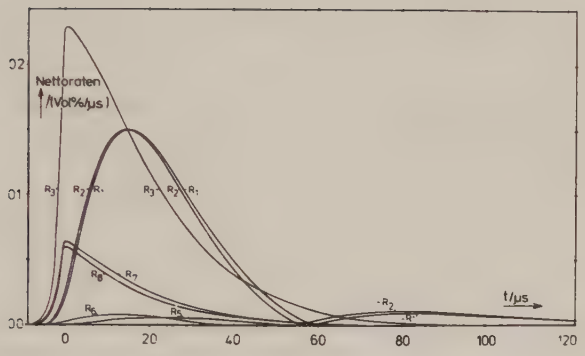

Abb. 10: Nettoraten mit variierten Ratenkoeffizienten,
Faktoren: F (R) = 2., F (Z) = 0.5.

Beide Reaktionsraten bleiben etwa gleich groß durch die Kopplung bis zur Einstellung des Gleichgewichts, bei dem die Nettoraten verschwinden. Außerdem überwiegen diese beiden Reaktionen nach der Dissoziation eines ausreichenden Anteils atomaren Sauerstoffs alle übrigen Reaktionen. Die Bildung von Stickoxid erfolgt praktisch allein durch diese Reaktionen, da der Beitrag der weiteren Reaktionen, die an Stickoxidbildung und Zersetzung teilhaben, sich praktisch aufhebt. Die Bildung erfolgt dabei gemäß der chemischen Reaktionsgleichung 6, aus Distickstoffoxid und atomaren Sauerstoff, während die Zersetzung durch die Dissoziation des Stickoxids erfolgt (Chem. Reak. Gl. 5). Die Bildung von Distickstoffoxid mit der Nettorate R_7 erfolgt praktisch im Gleichgewicht mit der Zersetzung mit der Nettorate R_8, beide Raten führen gemeinsam in einem Zweistufenprozess zu einer zusätzlichen Dissoziation an Sauerstoff, die bis zu 10% des atomaren Sauerstoffs liefert. Die Dissoziation des Stickstoffs mit der Rate R_4 (Chem. Reak. Gl. 4) beträgt weniger als 0.1% der Raten R_1 , R_2. Infolge der hohen

Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls ist die Stickstoffdissoziation am weitesten vom Gleichgewicht entfernt. Die Bildung atomaren Stickstoffs erfolgt mit der Differenz der Raten $R_2 - R_1$, die für die Reaktion 1 benötigte Konzentration an atomarem Stickstoff wird durch die Rate R_2 ständig nachgeliefert.

Interessant ist die Veränderung der Raten bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Ratenkoeffizienten. Für alle Reaktionen außer der Zeldovich-Kettenreaktion führt der Faktor 2 zur Verdopplung, der Faktor 1/2 zur Halbierung der Raten, da sie weit von der Einstellung des chemischen Gleichgewichts entfernt sind. Die auf die Dissoziation des Sauerstoffs angewiesene Kettenreaktion wird jedoch infolge des reziproken Faktors nur geringfügig verändert. Lediglich durch die Änderung des zeitlichen Abstands zwischen der Gleichgewichtseinstellung der Kettenreaktion und dem Dissoziationsgleichgewicht beim Nulldurchgang der Rate R_3 wird der erzielbare Endgehalt an Stickoxid und der Wirkungsgrad der Stickoxidgewinnung verändert.

Bis zu 98% der Energiezufuhr im Lichtbogen wird zur Gasaufheizung verbraucht. Dieser hohe Energieanteil, der nicht in einer anderen Energieform zurückgewonnen werden kann, reduziert den maximal erzielbaren Wirkungsgrad der plasmachemischen Reaktion. Eine Verbesserung des Wirkungsgrads kann daher durch Rückführung eines Teils der Abgaswärme auf das frische Gas erreicht werden. Geschieht das nur über einen Wärmetauscher, so ist die maximale Rückführungstemperatur begrenzt durch die metastabile Grenze des Reaktionsprodukts, bei NO zwischen 1000 und 800 K. Die Energieabgabe muß dabei an eine katalytisch inaktive Wand erfolgen, da sonst die metastabile Substanz durch Katalyse zersetzt werden kann. Ein Wärmeaustausch über diese Grenztemperatur hinaus ist nur im Gasraum möglich durch dicht aneinander vorbeifließende heiße und kalte Gasströmung. Dabei sind jedoch Wärmeleitung und Diffusion konkurrierende Prozesse. Die Diffusion führt einen Teil des Reaktionsprodukts in das frische Gas zurück, der im Abgas verloren geht. Durch Vergleich der

Diffusion mit dem Transport durch die Strömung erhält man einen relativen Diffusionsverlust und durch Vergleich der Wärmeleitung mit dem Enthalpietransport der Strömung einen relativen Wärmeleitungsverlust. Beim Vergleich dieser relativen Werte, die im Kanalmodell bestimmt werden, ergibt sich der relative Wärmeleitungsverlust um einen Faktor 5 größer als der relative Diffusionsverlust an NO. Bei einem Wärmeaustausch von 60% nimmt daher der Stickoxidanteil um 15% bei Berücksichtigung der Abnahme der Enthalpiedifferenz und der Konzentrationsdifferenz ab. Bei der verbleibenden Energiezufuhr von 40% ergibt sich für die verbleibenden 85% des Produkts eine Wirkungsgradverbesserung um den Faktor 85/40 = 2.1. bei einem Wert von 90% Wärmeaustausch ergibt sich rein rechnerisch sogar ein Faktor 6.7; dieser hohe Wärmeaustausch ist jedoch für das hohe Temperaturintervall bis 5000 K unrealistisch, da die Abgastemperatur im gesamten Bereich nur bis zu 10% höher als im entgegenströmenden Frischgas sein dürfte. Ein Faktor zwei, bei einem Temperaturunterschied von 40% zwischen Abgas und Frischgas sollte dagegen möglich sein. Wärmeaustausch und Diffusionsverlust zum Frischgas sind abhängig von der Schichtdicke und der Geschwindigkeit, mit der beide Gaskomponenten aneinander vorbeiströmen.

Bei hoher Gasgeschwindigkeit, die zur Ausnutzung des chemischen Nichtgleichgewichts notwendig ist, muß durch die entsprechende Wahl der Schichtdicke der Wärmeaustausch ermöglicht werden. Bei einem im Vergleich zum Wandabstand des Plasmas kleinem Abstand der Gasströme zum Plasma hin und vom Plasma weg kann die Wärmeleitung zwischen Abgas und Frischgas durchaus größer sein als die Wärmeverluste zur Wand. Die beiden Verbesserungsfaktoren, einerseits durch Ausnutzung des chemischen Nichtgleichgewichts, andererseits durch Ausnutzung des Wärmeaustauschs, können im Prinzip unabhängig voneinander beeinflußt werden. Insgesamt sollte daher eine Verbesserung des Wirkungsgrads bis zu einem Faktor 4 möglich sein.

5. Beschreibung des experimentellen Systems.

5.1 Experimenteller Aufbau.

Der systematische Aufbau ist vom Kaskadenbogen übernommen /1,2/. Der Kaskadenbereich besteht aus vier elektrisch voneinander isolierten Metallplatten. Eine zentrale Bohrung bildet den Bogenkanal, durch den der Lichtbogen zwischen drei Elektroden auf jeder Seite brennt; Abbildung 11. Unter einem Winkel von 120 Grad sind die Elektroden in zwei Endplatten eingesetzt. Das Kaskadensystem wird durch einen Keramikring zum Aussenraum begrenzt, wie eine photografische Aufnahme, Abbildung 12,von außen zeigt. Ein Fenstereinsatz mit einem Führungsrohr für den Zündstab schließt den Elektrodenraum in jeder Endplatte nach außen ab. Die benutzten Quarzfenster dienen zur axialen Beobachtung im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Das System arbeitet bei geringem Überdruck bis maximal zwei Bar, und erreicht Betriebstemperaturen bis 500 K. Das System ist in einem verschließbaren Gasabzug aufgebaut, um durch Lecks austretendes Abgas abzusaugen; Abbildung 13.

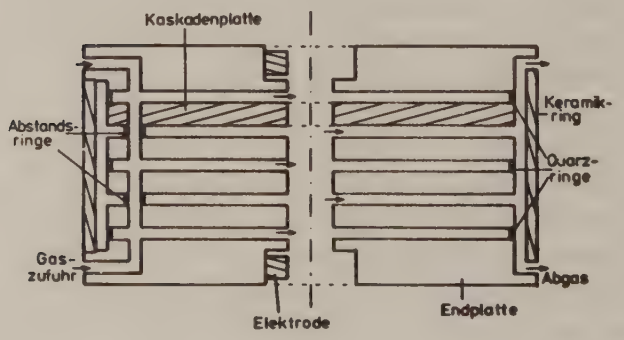

Abb. 11: Kaskadensystem, schematischer Schnitt.

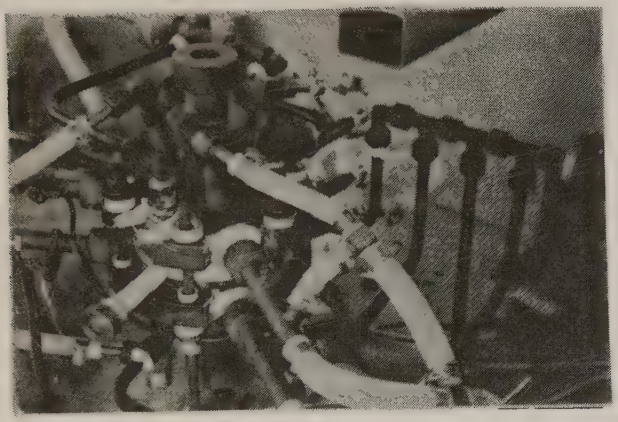

Abb. 12: Reaktionskessel von außen.

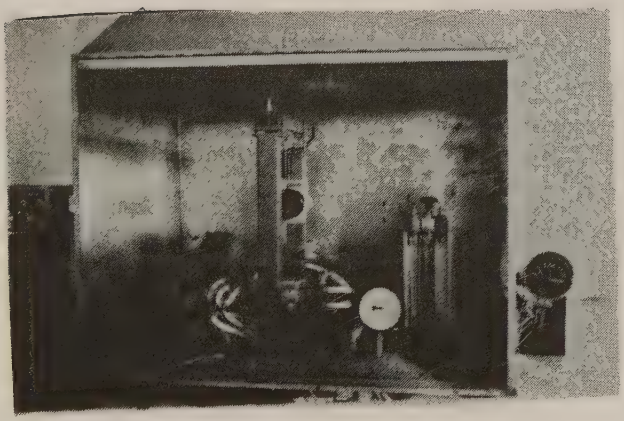

Abb. 13: Systemaufbau im geöffneten Gasabzug.

Das Lichtbogensystem wird mit Gleichstrom über Drehstrombrückengleichrichter und Transformator ohne Glättung aus dem Netz versorgt. Die maximale Spannung beträgt 3 KV, der maximale Strom 10.5 A. Drei Einzelgeräte liefern davon je 3.5A pro Elektrodenpaar. Die Geräte sind durch einen Drehtransformator stromgeregelt oder spannungsgeregelt einsetzbar. Die Regelzeit von 3 sec reicht für die Lichtbogenstabilisierung nicht aus. Dazu dient ein Vorwiderstand, der gleichzeitig zur Trennung der Elektroden eingesetzt ist. Infolge der radialen Anströmung des Lichtbogens benötigt man ein Widerstandsverhältnis von mindestens 2 zu 1 zwischen der Größe des Vorwiderstands und dem Lichtbogenwiderstand. Die Brennspannung ist infolgedessen auf 1 KV begrenzt. Um eine ausreichende Trennung der Elektroden zu erreichen, die kathodenseitig am Versorgungssystem geerdet sind, wird der gesamte Vorwiderstand zur Trennung der Elektroden eingesetzt.

Eine alternative Stromversorgung arbeitet mit Thyristoren in Phasenanschnittssteuerung. Sie liefert eine maximale Gleichspannung von 6 KV bei einem Strom bis 3.5 A. Infolge der Thyristorsteuerung wird ein kleinerer Vorwiderstand nur noch zur Trennung der Elektroden benötigt, gleichzeitig steigt jedoch die Welligkeit bei diesem Gerät im Vergleich zum ersten Gerät von 15 auf etwa 30% an. Da der Widerstand nur zur Trennung der Elektroden dient, ist der Verlust durch den Vorwiderstand bei Verzicht auf die Aufteilung der Elektroden prinzipiell vermeidbar. Der externe Verlust beträgt dann nur noch etwa 20% der gesamten verbrauchten elektrischen Leistung mit diesem Gerät.

Da als Kühlgas und Reaktionsgas Luft verwendet wird, kann gereinigte Druckluft aus dem Laboranschluss zur Gasversorgung dienen. Bei einem primären Versorgungsdruck von 7 atm wird die Druckluft entfeuchtet bis auf einen Drucktaupunkt von $-7^{\circ}C$. Der Rest an Wasserdampf bleibt unter 0.1% des Gesamtgases. Bei der Entfeuchtung werden ebenfalls die im Kompressor frei werdenden Öldämpfe der Druckluft entzogen.

Ein Druckregler vor dem Anschluß zum Experiment reguliert die Druckschwankungen der Laborversorgung von 6 bis 8 atm bei einem Regeldruck von 4 atm auf 1% genau. Bei diesem Regeldruck ist die Gasrate direkt kontrollierbar, da sie durch die Druckabhängigkeit mit $\sqrt{p/p_o}$ nur um einen Faktor 2 verkleinert abgelesen wird. Die Gasrate wird durch ein Ventil zwischen Durchflußmesser und Experiment reguliert. Der Druck im Lichtbogensystem stellt sich durch die Verbindung der Abgasöffnung zum Außendruck ein. Dieser Druck ist nur geringfügig gegenüber dem Außendruck erhöht. Nur bei hoher Gasrate steigt der Druck im Lichtbogensystem bis 30% über den Außendruck an. Der Druck im Verteiler vor dem Lichtbogensystem, im Elektrodenbereich des Lichtbogens und im Abgassammler können alternativ gemessen werden. Ein Teil des Abgases wird vom Abgassammler zum Nachweis des Stickoxidgehalts abgezweigt.

5.2 Funktionsweise des experimentellen Systems.

Beim üblichen Kaskadenbogen dienen die wassergekühlten Kaskadenplatten zur Stabilisierung des Lichtbogens. In diesem System wird nicht mit wassergekühlten Kaskadenplatten gearbeitet. Die Kühlung erfolgt durch das Arbeitsgas, das mit Geschwindigkeiten bis Mach 0.5 radial auf den Lichtbogen zuströmt. Der Lichtbogen kontrahiert unter dem Einfluß der Gasströmung im Bereich der Einlaufschlitze. Dabei verliert die Wand des Bogenkanals ihren stabilisierenden Einfluß /6/. Kleine Störungen in der Homogenität und der Symmetrie der Strömung haben daher einen großen Einfluß auf die Form des Lichtbogens. Durch eine zusätzliche zirkulare Geschwindigkeitskomponente der Gasströmung erhält man eine Stabilisierung und eine Verbesserung der achsialen Symmetrie des Lichtbogens, während die reine radiale Einströmung die Achsialsymmetrie und die Stabilität leicht zerstören kann /6, 58/. Eine Zirkulation der Gasströmung relativ zur Bogenachse wird im beschriebenen System durch Kanäle erreicht, die auf der Einlaufseite der Kaskadenplatten eingefräst sind; Abbildung 14. Die tangential im Bogenkanal auslaufende Zirkulationskanäle erzeugen ein Kaltgaspolster, das

die Platten vor dem Kontakt mit dem heißen Plasma schützt. Durch den geradlinigen Verlauf wird die Gasströmung nur geringfügig beeinflußt. Stärkere Störung der Strömung, z.B. durch ringförmige Schlitze, führt zu turbulenter Einströmung, die die Ausbildung eines stabilen Plasmakerns verhindern kann.

Bei einer Instabilität springt die Entladung leicht auf die Kaskadenplatten über. Durch einen isolierenden Keramiküberzug im Bereich des Bogenkanals werden die Platten davor geschützt (Abbildung 14).

Die Kaskadenplatten sind elektrisch und thermisch isoliert voneinander aufgebaut. Da die Kaskadenplatten nicht wassergekühlt sind, steigt die Plattentemperatur nach der Inbetriebnahme des Systems so lange, bis die Wärmeaufnahme aus dem heißen Abgas durch Wärmeleitung über die Platten auf das frische Gas übertragen werden kann. Die Platten befinden sich im stationären Betrieb auf einer "floating" Temperatur, die von der Gasrate und von der zugeführten elektrischen Leistung abhängt. Bei zu niedriger Gasrate oder zu hohem Leistungsumsatz steigt die Plattentemperatur bis zur Zerstörung beim Erreichen der Schmelztemperatur an. Experimentell erfolgt die Kontrolle über die Abgastemperatur, die sich im stationären Betrieb unter 600 K stabilisieren muß. Erfolgt die Stabilisierung nicht bis zu dieser Temperatur, so kann bei den eingestellten Parametern keine Messung durchgeführt werden.

Das Arbeitsgas dient gleichzeitig als Reaktionsmedium und als Kühlmedium. Das Gas fließt von der Druck- und Strömungsregulierung über einen Verteiler zu den gasgekühlten Elektroden. Durch hitzebeständige Silikonschläuche fließt das Gas weiter über je drei Verteilereingänge in den Endplatten zum Kaskadenbereich. Alternierende Schlitze zwischen den Kaskadenplatten dienen als Zulauf beziehungsweise Auslauf für die Gasströmung. Über Bohrungen in den Platten in Verlängerung der Verteilereingänge erreicht das Gas die mittleren Zulaufschlitze. Durch Keramikringe wird der Bereich der Auslaufschlitze überbrückt (Abbildung 14). Die Zulaufschlitze selbst werden

außen zum Abgasbereich hin durch einen Quarzring abgeschlossen. Das frische Gas wird daher nach innen abgelenkt und strömt infolge des abnehmenden Strömungsquerschnitts radial nach innen. Die tangential in der zentralen Bohrung, dem Bogenkanal mündenden Kanäle bewirken die zirkulare Geschwindigkeitskomponente der Gasströmung, die zur Stabilisierung des durch die Achse der Platten brennenden Lichtbogens dient.

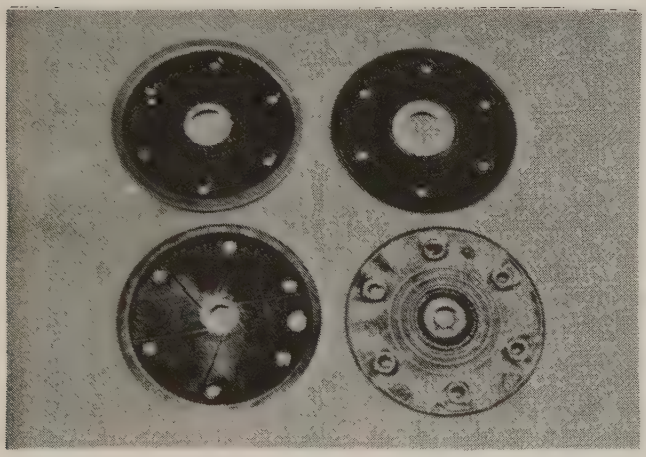

Abb. : 14: Kaskadenplatten.

Da der Lichtbogen infolge der Anströmung kontrahiert, dringt nur ein kleiner, in dieser Arbeit als Plasmagasanteil bezeichneter Teil in das Plasma ein. Der dagegen überwiegende Kühlgasanteil der Strömung fließt außen vorbei und vermischt sich beim Verlassen des Bogenkanals mit dem Plasmagasanteil. Der Strömungsbereich in der Umgebung einer Kaskadenplatte, bezeichnet als Konvektionszelle, wird in Abbildung 15 gesondert herausgezeichnet.

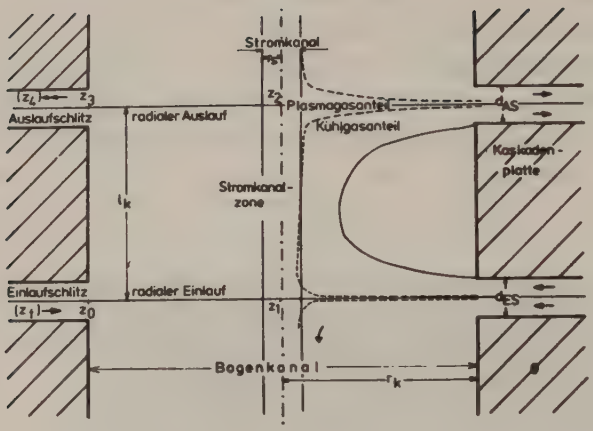

Abb. 15: Konvektionszelle.

Die charakteristischen Elemente werden für das Rechenmodell des Lichtbogens bezeichnet. Aneinanderreihung mehrerer Konvektionszellen in wechselnder Richtung führt zum Kaskadensystem. Das Abgasgemisch fließt durch die Auslaufschlitze in ein Mischvolumen zwischen dem Kaskadensystem und dem abschließenden Keramikring. Im Ausgang des Mischvolumens wird die Abgastemperatur gemessen. Das Abgas wird über Auslaufkanäle durch die Endplatten abgeführt (Abbildungen 12 und 13).

Die Kaskadenplatten werden in der Anfangsphase so lange aufgeheizt, bis die Wärmeabgabe an das Kaltgas stationär und praktisch gleich der Wärmeaufnahme aus dem Abgasgemisch wird. Lediglich ein geringer Teil geht durch Wärmeleitung und Abstrahlung an den äusseren Aufbau verloren. Der Wärmetransport ist begrenzt durch den zweifachen Wärmeübergang Abgas - Metall, Metall - Frischgas. Durch den Transport auf das frische Gas wird die Wärme teilweise zurückgeführt. Da die Wärme jedoch nicht selektiv auf den Plasmagasanteil übertragen

werden kann, ist die Energierückgewinnung beschränkt auf den Anteil, der zur Vorwärmung dieses Gasanteils ausgenutzt wird. Für den erzielbaren Stickoxidgehalt ist die erhöhte Temperatur des Kühlgasanteils sogar nachteilig, da die Abkühldauer verlängert wird. Der Wärmetransport und Wärmerückführung sind in einem Energieflußdiagramm in Abbildung 16 veranschaulicht.

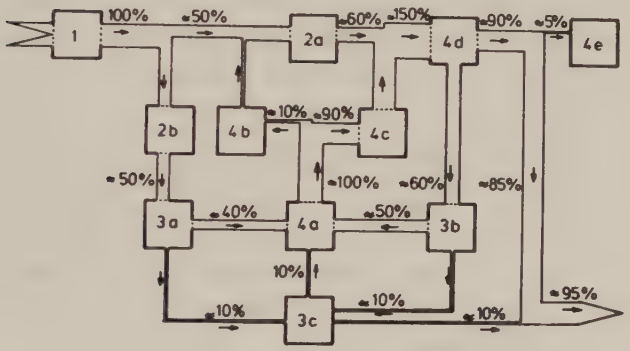

Abbildung 16: Energieflußdiagramm mit den Energiespeichern:
1. Stromquelle. 2; Plasmaenthalpie, a Kaskadenbereich, b Elektrodenber.; 3. Wandmaterial, a Elektroden, b Kaskadenplatten, c Reaktionskessel; 4 Gasenthalpie, a Frischgas, b Plasmagasanteil, c Kühlgasanteil, d Abgas, e chemische Bindungsenergie.

6. Experimentelle Untersuchungen.

6.1 Spektroskopische Bestimmung der axialen Plasmatemperatur.

Die spektroskopische Temperaturmessung in Molekülgasen wird auf verschiedene Weise durchgeführt /59/:

1. Messung der relativen Intensitätsverteilung von Rotationslinien.

2. Absolutvergleich einer Emissionsbande mit einem geeichten Vergleichsspektrum z.B. /60/.

3. Relativer Vergleich der Bandenintensität verschiedener Gaskomponenten.

Die verschiedenen Messmethoden führen im Nichtgleichgewicht zu unterschiedlichen Temperaturangaben, man kann dann keine einheitliche Temperaturmessung erwarten.

Zur Messung der Rotationstemperatur, die auf der thermischen Verteilung der Roationsniveaus beruht, benötigt man ein hochauflösendes Spektrometer mit einem Auflösungsvermögen:

$$\lambda / \Delta\lambda \geq 10^4$$

Diese Auflösungsgrenze hängt von dem untersuchten System ab, d.h. die einzelnen Linien einer Rotationsband müssen getrennt meßbar sein. Nach Herzberg / 59/ ergibt sich für die Rotationslinien der Rotationsschwingungsbande (0.0) des elektronischen Übergangs $B\,^2\Sigma_u^+ \rightarrow X\,^2\Sigma_g^+$ des Molekülions N_2^+ in Emission mit der Emissionskonstante c_{em}, der Zustandssumme Q_r und den Quantenzahlen k' und k'' der Zustände vor und nach der Emission und der Wellenzahl B_ν folgende Intensitätsverteilung:

Gl.: 6.1.1 $$I_{em} = \frac{c_{em}}{Q_r} \cdot (k'' + k' + 1) \cdot \nu^4 \cdot Exp\left\{k'(k'+1) \cdot B_\nu \cdot \frac{hc}{kT}\right\}$$

Die Dublettaufspaltung der Rotationsniveaus gemäß $j = k \pm 1/2$ ist für beide $^2\Sigma$ Systeme gering. Drei Übergänge mit $\Delta j = 0, \pm 1$ liefern drei Linien für einen k-Wert, die sich nur bei maximaler Auflösung trennen lassen. Diese Linien fallen bis auf den Bereich der Termaufspaltung bei k = P 40, R 39 zusammen. Das wird in einem wiedergegebenen Teil des Spektrums in Abbildung 17 sichtbar. Das gestörte Gebiet kann zur Identifizierung der Linien herangezogen werden. Darin ist die Umgebung der Linie P 40 des P-Zweigs der Bande mit $k' < k''$ wiedergegeben. Zwischen den Linien P 26 und P 38 zeigt die alternierende Intensität der Linien ein weiteres charakteristisches Merkmal der

homonuklearen Moleküle. Die Zuordnung der Linien erfolgt an einem besser aufgelösten, von Baronnet /60/ in reinem Stickstoff gemessenen Spektrum. In diesem Intervall wird durch logarithmische Auftragung von $\ln (I_{em}/(k'' + k' + 1)$ gegen $k' (k'+1)$ in Abbildung 18 eine Temperatur von 5200 K bestimmt. Oberhalb von P 38 wird die zunehmende Intensität des R-Zweiges dieser Rotationsbande bei der Messung mit-integriert, so daß die Berücksichtigung einen falschen Wert von 8000 K ergibt. Integriert man zusätzlich über die Intensität des Bandenkopfes, so erhält man aus dem Vergleich der gemessenen und für 5200 K berechneten relativen Intensität einen weiteren Temperaturwert von 6100 K. Eine Auftragung für hohe k Werte des R-Zweiges zwischen R 41 und R 60 in Abbildung 19 ergibt eine Temperatur von 6300 K. Die Rotationstemperatur nach der N_2^+ Bande (0, 0) kann daher mit 5700 + 500 K angegeben werden.

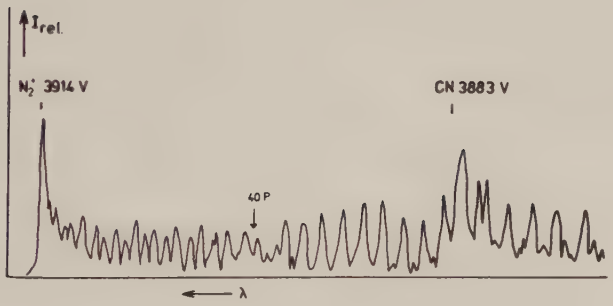

Abb. 17: N_2^+ - Spektrum (0. 0) Bandenkopf 3914 V System.

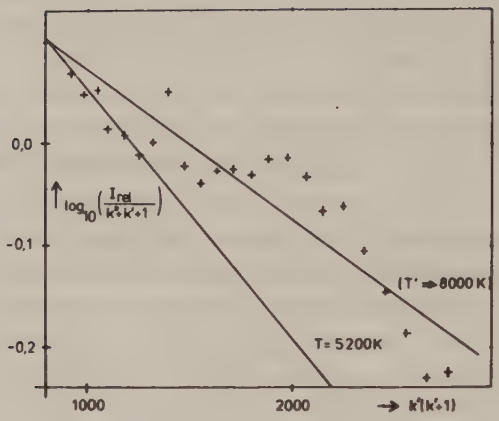

Abb. 18: Rotationstemperatur aus den Rotationslinien P 26 - P 38

3914 V

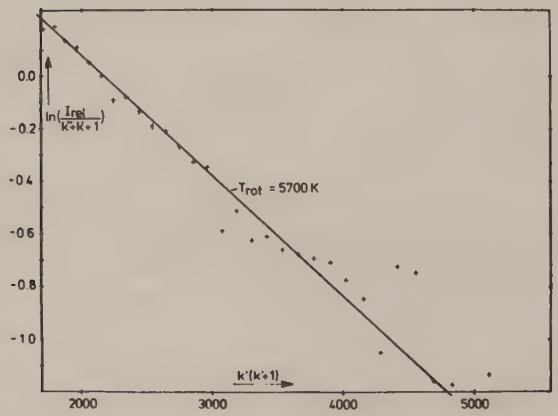

Abb. 19: Rotationstemperatur aus den Rotationslinien R 41 - R 69

3914 V

Die Rotationstemperatur wird allgemein der Gastemperatur gleichgesetzt. Im Fall des Molekülions, das durch Coulombstöße mit den Elektronen wechselwirkt, kann jedoch eine höhere Temperatur gemessen werden / 51, 61 /. Bei ausreichend hohen Elektronendichten nehmen die Ionen die Temperatur der Elektronen an. Nach Drawin / 62 / thermalisieren die Elektronen und Ionen durch Coulombstöße in N_2 erst bei einer relativen Elektronendichte von $n_e/n_g = 0,028$ oberhalb einer Elektronentemperatur von 10000 K. Bei niedrigem Ionisationsgrad ist die Rotationstemperatur der Ionen mit der Gastemperatur vergleichbar.

In diese Richtung deutet der Vergleich der Gesamtintensität dieser N_2^+ Bande mit den Messungen von Baronnet /60/. Die mit Hilfe einer geeichten Wolframbandlampe bestimmte Emissivität bezogen auf die gesamte Lichtbogenlänge von 20 mm beträgt $\varepsilon_{em} = 3 \cdot 10^{-3}$ W/(cm^3 · Sterad). Bei einer Gleichgewichtskonzentration an N_2^+ entspricht das einer Temperatur von 5800 K. Durch die radiale Anströmung des Lichtbogens kontrahiert die Entladung im Bereich der Einlaufschlitze. In diesem Bereich muß daher zur Aufrechterhaltung des Stromtransports die Gastemperatur maximal werden. Unter der Voraussetzung thermischen Gleichgewichts ergibt sich für diese Zonen, die etwa einem Drittel der Lichtbogenlänge entsprechen, eine dreifache Emissivität, die einer Temperatur von 6300 K entspricht /60/. Der Vergleich mit der gemessenen Rotationstemperatur von 5700 K deutet dagegen nur geringe Temperaturunterschiede entlang der Lichtbogenachse an.

Berücksichtigt man bei der Temperaturangabe die erwartete Abweichung vom chemischen Gleichgewicht, die bei Stoßwellen zu einer überschwingenden Konzentration der N_2^+ Moleküle führt, so kann die Emissivität bis zu einem Faktor 10 zu groß gemessen sein / 63 /. In entgegengesetzter Richtung wirkt sich die Anwesenheit des O_2 aus, das durch schnellere Stoßabregung die angeregten Niveaus schneller entleert. Die gemessene Temperatur ist daher mit großer Fehlerbreite gegeben : $T_g = 6000 \pm 1000$ K.

Ein zusätzlicher Vergleich der relativen Emission der N_2^+ Bande und der äquivalenten CN-Bande bei 388.3 nm bestätigt die Messung qualitativ. Beide Banden haben vergleichbare Intensität. Das spricht im Vergleich zu Stoßwellenergebnissen / 4, 64 / ebenfalls für den Temperaturbereich von 5000 - 7000 K.

Die spektroskopische Temperaturbestimmung auf der Basis der N_2^+ Banden, die im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich als einzige ausreichende Intensität besitzen, sind nur bei dem kleineren Bogenkanalradius von 10 mm Durchmesser anwendbar. Bei der Untersuchung der Emission der Lichtbogensäule im aufgeweiteten Bogenkanal von 20 mm Durchmesser sind die N_2^+ Banden nicht auswertbar. Die Emissivität ist wenigstens um einen Faktor 10^{-3} niedriger. Daraus läßt sich eine maximale Temperatur von 4500 $\pm$ 1000 K abschätzen.

6.2 Nachweis des gebildeten Stickoxids.

Der Nachweis des Stickoxids wurde zuerst nur halbquantitativ durchgeführt. Mit H_2SO_4 angesäuerte 0.1 normale Permanganatlösung wird nach einem Verfahren von Lunge / 8, 65, 66 / in einer Waschflasche der Gasströmung ausgesetzt, die durch eine Gasfritte in fein verteilten, kleinen Luftblasen durch die Lösung perlt. Bei einem Gasdurchsatz von 10 l/h durch die Waschflasche wird NO vollständig in der Lösung aufgenommen und zu Salpetersäure weiteroxidiert. Am Permanganatverbrauch, sichtbar durch die Entfärbung der Lösung, läßt sich der Gehalt an NO halbquantitativ bestimmen. Mit dieser Methode kann man Stickoxid nur in Abwesenheit von Sauerstoff exakt bestimmen. Durch den Sauerstoff der Luft wird bereits teilweise Stickstoffdioxid, NO_2, gebildet, dessen Anteil nur über eine andere Messung geschätzt werden kann.

Chem. Reak. Gl.: 9 $2\,NO + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO_2$

Der Nachweis erfolgt über die Oxidation des Stickoxids. Dabei wird die Oxidationsstufe des Stickstoffatoms von + 2 auf + 5 angehoben. Durch Voroxidation mit Sauerstoff erhält man bereits vor der Oxidation in der Waschflasche die Oxidationsstufe 4 des Stickstoffatoms. Für reines NO erhält man bei quantitativer Umsetzung 1.003 mg je ml 0.1 n $KMnO_4$. Bei vollständiger Voroxidation zu NO_2 entspricht 1 ml der dreifachen Menge an gebildetem Stickoxid. Ohne Kenntnis der NO_2-Bildungsrate läßt sich der NO-Gehalt auf nur $\pm$ 70% präzisieren. In einem Vergleich der Nachweismethoden am Ende dieses Kapitels wird der Gehalt an NO_2 über den Ratenkoeffizienten der Reaktionsgleichung abgeschätzt.

Eine genauere Nachweismethode benutzt das sekundär gebildete NO_2, das im sichtbaren Spektralbereich starke Absorption zeigt. Dieses von Smith und Daniels angegebene Verfahren ermöglicht eine Analyse bis zu einem Gasanteil von 10 ppm bei Normaldruck / 67 /. Diese Genauigkeit liefert im Messbereich über 1000 ppm eine Messgenauigkeit von 1%, die besser ist als die experimentell bedingte Schwankung des NO-Gehalts. Mit zunehmender Konzentration an NO_2 beginnt bei einem Anfangsgehalt von 0.1 Vol.% an NO das durch Oxidation gebildete NO_2 zu N_2O_4 zu dimerisieren.

Chem. Reak. Gl.: 10 $2\,NO_2 + M \rightleftharpoons M + N_2O_4$

Bei Raumtemperatur und bei 1 Vol. % Anfangsgehalt an NO ist der Dimerisationsgrad im chemischen Gleichgewicht größer als 5%. Durch Erhöhung der Temperatur kann das Dimerisationsgleichgewicht zugunsten von NO_2 verschoben werden. Über 400 K liegt praktisch nur noch NO_2 vor. Die Gasaufheizung wird von Coudert, Baronnet, Rakowitz und Fauchais / 68 / angewendet, die damit zwischen 2 und 7 Vo.% Stickoxid in einem Plasmajet in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen festgestellt haben. Die Oxidationsgeschwindigkeit des Stickoxids nimmt zu geringeren

Konzentrationen sehr schnell ab. Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur zunimmt, wird das Gleichgewicht bei Raumtemperatur schneller erreicht. Bei dem gegebenen experimentellen System sind infolge der Mischung eines kleinen Plasmagasanteils mit dem mehr als 10 fachen Kühlgasanteil nur NO-Konzentrationen unter 1 Vol.% im Abgabsgemisch vorhanden. Infolge der geringen Konzentration ist auch der Dimerisationsgrad niedriger. Eine Messung bei Raumtemperatur wird durch die Dimerisation nur geringfügig gestört. Bei einer Temperaturschwankung um 298 $\pm$ 3 K verändert sich der Dimerisationsgrad sowie der Messwert der Absorptionsmessung am NO_2-Gehalt im chemischen Gleichgewicht bis zu 2% , für eine mittlere Anfangskonzentration von 0.5 Vol.% bleibt der Fehler unter 1%. Durch Stabilisierung der Temperatur der Absorptionsküvette mittels Thermostat wird dieser Fehler vermieden.

Neben den rein chemischen können auch photochemische Reaktionen Einfluß auf die Messung haben. Die wichtigsten sind die photochemische Zersetzung von NO, NO_2 und N_2O_4, die hier als Gesamtreaktion festgehalten sind.

Chem. Reak. Gl.: 11 $\quad NO + \gamma \rightleftharpoons N + O + \gamma'$

$\lambda(\gamma) < 200$ nm /69/.

Chem. Reak. G.: 12 $\quad NO_2 + \gamma \rightleftharpoons NO + O + \gamma'$

$\lambda(\gamma) < 410$ nm /70, 71/.

Chem. Reak. Gl.: 13 $\quad N_2O_4 + \gamma \rightleftharpoons 2\,NO_2 + \gamma'$

$\lambda(\gamma) < 410$ nm /72/.

Die erste Reaktion zersetzt das Ausgangsprodukt. Die Glasküvette und ein Glasfenster auf der Seite der Lichtquelle sind für den aktiven Spektralbereich undurchlässig. Bei der benutzten Wolframbandlampe ist der Strahlungsanteil in diesem Bereich so gering, daß auch bei Benutzung von Quarzfenstern kein messbarer Verlust auftritt. Die zweite und dritte photochemische Reaktion verschieben das chemische Gleichgewicht zugunsten von NO.

Der Einfluß des Lichtes ist durch Erhöhung der Einstrahlung getestet worden. Beim Einschalten der Raumbeleuchtung wird die Gasprobe in der Glaskuevette einer höheren Lichtintensität ausgesetzt. Infolge des photochemischen Reaktionsablaufs über verschiedene Einzelreaktionen und metastabile Zwischenprodukte benötigt die Einstellung eines neuen Gleichgewichts etwa 30 Minuten. In dieser Zeit nimmt die Transmission zuerst zu, um nach Durchlaufen des Maximums wieder auf den alten Wert abzufallen. Die relative Zunahme der Transmission bleibt im Maximum unter 1%, für den veränderten Gleichgewichtszustand ist keine Abweichung vom vorherigen Gleichgewicht feststellbar. Die Störung des Gleichgewichts durch Fremdlicht konstanter Intensität ist daher vernachlässigbar, dagegen ergibt eine Schwankung der Intensität während der Messung eine geringe Störung.

Die Messung und die Aufnahme einer Eichkurve müssen daher bei gleicher Intensität der Lichtquelle durchgeführt werden. Das wird durch eine stromgeregelte Lichtquelle erreicht, die bei unverändertem optischen Aufbau die gleiche Strahlungsintensität abgibt. Durch die konstante Intensität bildet sich ein photochemisches Gleichgewicht, das bei der benutzten Wolframbandlampe nur geringfügig vom chemischen Gleichgewicht abweicht.

Die Messung wird mit einer 150 mm langen Glasküvette mit Quarzfenstern durchgeführt. Das Licht einer bei 14 Ampere stromgeregelten Wolframbandlampe (Maximalwert der Lampe 16 A) wird durch eine

100 mm Linse parallel durch die Küvette geführt. Die Küvette nimmt eine Gasprobe unter Normaldruck und Raumtemperatur (1 atm, 298 K) auf. Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts wird durch Zunahme und Sättigung der Absorption durch NO_2 beobachtet, das durch Oxidation des Stickoxids mit dem Sauerstoffanteil der Gasprobe gebildet wird (Chem. Reak. Gl. : 9). Gemessen wird die Absorption bei der stärksten Absorptionsbande bei 448 nm (4480 M /73/). Bei einer Auflösung des Monochromators von 0.1 nm wird über etwa 70 Rotationslinien der Absorptionsbande integriert /59,74/. Das Transmissionsminimum zeigt für 0.3 nm homogene Transmission bei der Auflösung von 0.1 nm (Abbildung 20).

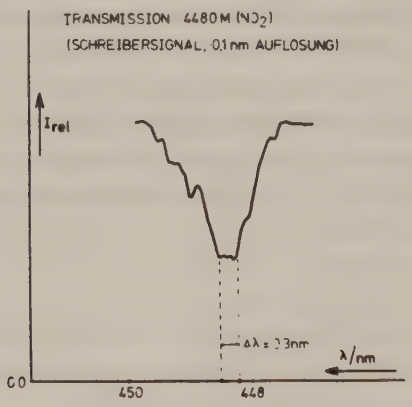

Abb. 20: Absorptionsbande 4480 M NO_2.

Bei der Messung statischer Gasproben wird die Absorptionsküvette bis zur Einstellung eines stationären Zustands des Lichtbogensystems mit einem konstanten Gasstrom von 10 l/h, der vom Abgas abgezweigt wird, durchströmt. Für diese Gasrate beträgt die Strömungszeit bis zur Kuevette bei einer Weglänge von ca 7 m und einem mittleren Strömungsquerschnitt der Schlauchverbindung von 0.5 cm^2

etwa 2.1 Minuten. Das Volumen der Küvette von ca. 100 cm^3 wird in 0.6 Minuten ausgetauscht. Infolge der Durchmischung des alten und neuen Gasinhalts benötigt die vollständige Erneuerung des Küvetteninhalts ein Mehrfaches der einfachen Austauschzeit des Volumens. Eine Parameteränderung am Lichtbogen führt nach 4 bis 5 Minuten zu einem neuen stationären Absorptionswert. Der stationäre Gasinhalt der Küvette ist daher eine gemittelte Gasprobe des 2 bis 4 Minuten zurückliegenden Systemzustands. Da im stationären Fall ständig NO nachgeführt wird, entspricht der stationäre Absorptionswert dem momentanen NO_2-Gehalt in der Küvette. Erst nach dem Absperren der Küvette kann sich das chemische Gleichgewicht einstellen. Dabei wird das in der Gasprobe enthaltene NO vollständig oxidiert zu NO_2, das seinerseits entsprechend dem Dimerisationsgleichgewicht teilweise zu N_2O_4 weiterreagiert.

Die Einstellung des Gleichgewichts bei Normaldruck und NO-Konzentrationen zwischen 1 und 0.1 Vol.% benötigt etwa 10 bis 40 Minuten. Die benötigte Zeit nimmt dabei mit abnehmender Konzentration zu. Die gemessenen Einstellzeiten lassen sich aus Messungen von Lunge und Berl /75,76/ extrapolieren, die die Gleichgewichtseinstellung zwischen 2 und 30 Vol.% Anfangsgehalt an NO untersucht haben. Bis 80% des Anfangsgehalts verläuft die Umsetzung wesentlich schneller als bis zur Einstellung des vollständigen Gleichgewichts. Bei der Messung statischer Gasproben wird die Einstellung des Gleichgewichtes nach 30 Minuten unterbrochen. Die Umwandlung ist damit zu mehr als 95% für alle Gasproben mit einer Anfangskonzentration über 0.05 Vol.% NO erfüllt. In Abbildung 21 ist eine Gleichgewichtseinstellung, registriert durch die Absorption des NO_2-Gehalts, zur Erläuterung der Messmethode wiedergegeben.

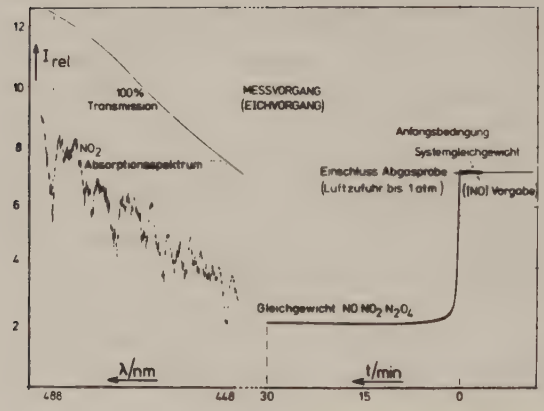

Abb. 21: Gleichgewichtseinstellung registriert an der NO_2-Absorption.

Diese Messmethode ist auf eine Eichung der Absorptionsmessungen angewiesen, die mit einem Gemisch definierten NO-Gehalts durchgeführt wird. Das Stickoxid wird für die Herstellung der Eichproben einer Laborflasche mit 99 Vol.% NO entnommen. Der Fremdgasanteil wurde gaschromatografisch überprüft und besteht hauptsächlich aus Stickstoff neben Spuren von Sauerstoff. Der Stickoxidanteil wird mit einem Monometer im Messbereich von 0.1 - 20 Torr in der Küvette eingestellt. Nach der Druckstabilisierung im Messgerät, das über ein Drosselventil mit der Küvette verbunden ist, wird die Küvette abgesperrt. Erst nach dem Auffüllen der Küvette mit Luft bis zum Durckausgleich bei Atmosphärendruck setzt die Absorption der Gasprobe infolge der Oxidation des Stickoxids durch den Luftsauerstoff ein. Die Eichmessung verläuft danach vollkommen zur normalen Messung, wie in Abbildung 21 sichtbar. Die Einstellung des Gleichgewichts wird für 30 Minuten registriert. Danach wird zur Kontrolle ein Gesamtabsorptionsspektrum im Bereich der stärksten Absorptionsmaxima zwischen 400 und 500 nm aufgenommen. Die Absorptions-

maxima bei 448 und 488 nm mit unterschiedlicher Absorption werden ausgemessen und ergeben für den Druckbereich bis 8 Torr infolge der geringen Dimerisation nahezu den exponentiellen Zusammenhang des Beerschen Gesetzes (Abbildung 22).

Die aus dieser Eichmessung für den Messbereich bis 5 Torr hervorgehenden mittleren Absorption liefert für den prozentualen Volumenanteil $R_u/\%$ bei Normaldruck (760 Torr) die Beziehungen:

$$R_u/\% = \Delta\left[\log_{10}\left\{\text{TR (488)}\right\}\right]/0.57$$

und

$$R_u/\% = \Delta\left[\log_{10}\left\{\text{TR (448)}\right\}\right]/0.887.$$

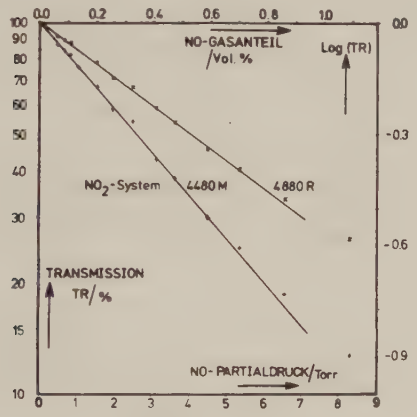

Abb. 22: Eichmessung, NO_2-Absorption als Funktion der NO-Vorgabe.

Sie enthalten den gemittelten Einfluß der Dimerisation in diesem Druckgebiet. Der Einfluß der Dimerisation nimmt mit steigendem NO_2-Gehalt zu, wie die Abweichung der Messpunkte über 5 Torr zeigt. Die Eichfaktoren entsprechen einer mittleren Dimerisation von 5%. Das zeigt der Vergleich der Eichpunkte mit der NO_2-Bildung ohne und mit berücksichtigter Dimerisation im chemischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur /19/ in Abbildung 23. Der Messpunkt bei 0.25 Vol.% ist zum Vergleich auf die berechnete Kurve gesetzt worden.

Ein Vergleichswert für die Ratenkoeffizienten der Stickoxid-Oxidation ergibt sich auf den Anstieg der Absorption des gebildeten Stickstoffdioxids bei der Zumischung von Luft. Der Mischvorgang ist nach einigen Sekunden abgeschlossen, er führt jedoch zu einem Fehler bis zu 30% für den aus der Eichmessung in Abbildung 21 berechneten Ratenkoeffizienten. Für die Bestimmung der Reaktionsrate muß man die Steigerung der Messkurve umrechnen auf die Konzentrationsänderung:

$$R'(T) = \frac{\partial[NO_2]}{\partial\{\log(TR)\}} \cdot \frac{\partial\{\log(TR)\}}{\partial(TR)} \cdot \frac{\partial(TR)}{\partial t} = 0.56 \; \frac{Vol.\%}{min}$$

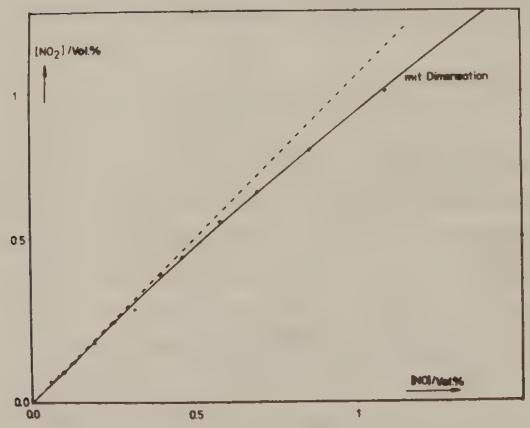

Abb. 23: Berücksichtigung der Dimerisation NO_2 zu N_2O_4.

Auf Raumtemperatur und Normaldruck mit 295 K und 1 atm bezogen ergibt sich:

$$R = \frac{R' \cdot 237}{22400 \cdot 295 \cdot 60 \cdot 100} = 3.89 \cdot 10^{-9} \; \frac{mol}{cm^3 \cdot s}$$

Rechnet man die Volumanteile von Stickoxid NO = 0.61 Vol.% und analog von Sauerstoff O_2 = 20 Vol. % auf mol/cm um, so erhält man einen Vergleichswert für den Ratenkoeffizienten, der gut mit dem Literaturwert $K_{f,9} = 7.1 \cdot 10^9 \pm 30\ \%\ cm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ /19/ übereinstimmt.

$$K_{f,9} = \frac{R}{[O_2] \cdot [NO]^2} = 7.35 \cdot 10^9 \cdot \frac{cm^6}{mol^2 \cdot s}$$

Kontrolliert man vor jeder statischen Messung einer Abgasprobe den stationären Absorptionswert des mit konstanter Rate durch die Messzelle fließenden Abgasgemischs, so erhält man durch den Vergleich beider Absorptionswerte eine Eichung für die stationäre Messmethode. Diese relative Eichung ist in Abbildung 24 wiedergegeben.

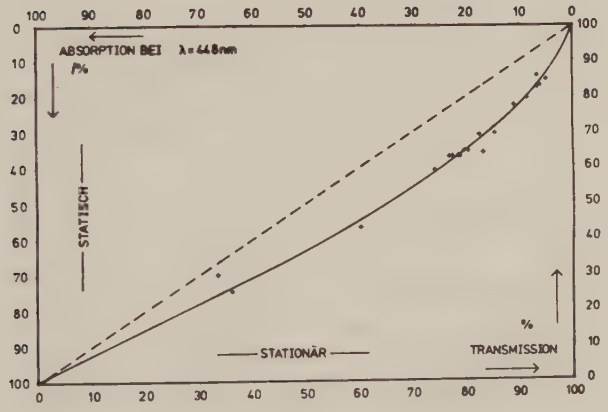

Abb. 24: Vergleich der Transmission stationär fließender und statischer Gasproben.

Die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes braucht bei der stationären Messmethode nicht mehr abgewartet zu werden. Stattdessen wird das stationäre Gleichgewicht bei konstantem Gasdurchsatz von 10 l/h zur Messung herangezogen. Durch die sekundäre Eichung erhält man in Abbildung 25 eine direkt Angabe des Anfangsgehalts an Stickoxid als Funktion der Absorption des bei der gegebenen Gasrate bereits gebildeten NO_2-Anteils.

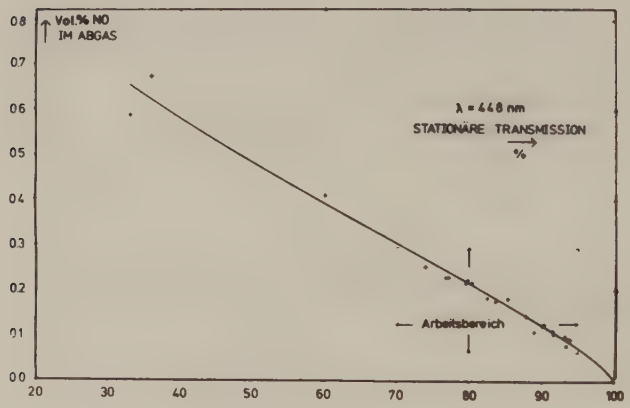

Abb. 25: Eichung der Transmission stationär fließender Gasproben.

Diese stationäre Absorptionsmessung läßt sich ebenfalls mit den mittleren Ratenkoeffizienten vergleichen. Dazu benötigt man die mittlere Laufzeit des Gases zwischen Lichtbogensystem und Küvette und die mittlere Reaktionszeit in der Küvette selbst. Bei konstanter Gasrate von 10 l/h benötigt das Gas 2.1 $\pm$ 0.3 min bis zur Küvette. Bei der Volumenaustauschzeit von 0.6 min, die sich aus dem Volumendurchsatz ergibt, wird der Küvetteninhalt nur teilweise erneuert. Gemessen am vollständigen Gasaustausch, der bei Parameteränderung nach einer Zeit von 4 bis 5 Minuten durch ein neues stationäres Gleichgewicht sichtbar wird, findet ein exponentieller Gasaustausch von 50% des Küvetteninhalts in einer Halbwertzeit von 1.2 bis 1.8 min

statt. Die gesamte Reaktionszeit beträgt damit 3.6 ± 0.6 Minuten.

In Abbildung 26 ist die Lichtabsorption der berechneten NO_2-Konzentration für die mittlere Reaktionszeit von 3.6 min. als Funktion der Anfangskonzentration an NO mit den stationären Absorptionsmessungen verglichen. Die Kurve 1 entspricht der mittleren Laufzeit des Gases. Die Kurve 2 entspricht einer mittleren Reaktionszeit, in der die Laufzeit durch das Parabelprofil der Geschwindigkeit bei der laminaren Rohrströmung modifiziert wird. Die mittlere NO_2-Bildungsrate wird dabei mit dem Gastransport gemäß dem radialen Geschwindigkeitsprofil gewichtet. Die Kurve 3 berücksichtigt zusätzlich den Verlust an NO_2 durch Dimerisation. Bei einer Anfangskonzentration von 0.4 Vol.% ist der Fehlerbereich der mittleren Laufzeit $\bar{t}$ = 3.6 ± 0.6 min. für die Kurve 2 berücksichtigt und durch einen Fehlerbalken eingeschränkt.

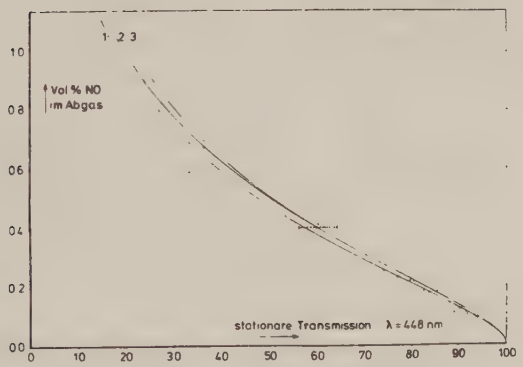

Abb. 26: Aus Ratenkoeffizienten berechneter Anfangsgehalt an NO der stationär fließenden Gasproben im Vergleich zur Messung.

Für die Berechnung dieser Ergebnisse sind folgende Daten und Näherungen berücksichtigt worden.

1. Der Ratenkoeffizient der NO_2 Bildung bei 298 K /19/.

   $K_{f,9}$ (298 K) = $7.1 \cdot 10^9 \cdot$ $cm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$.

2. Die Gleichgewichtskonstante der Dimerisation k_{10} bei Raumtemperatur hat den Wert /19/:

   k_{10} (298 K) = $1.7 \cdot 10^5 \cdot cm^3 \cdot mol^{-1}$.

Infolge der großen Überschußkonzentration an O_2 kann bei kleiner Anfangskonzentration an NO (unter 1 Vol.%) mit einer mittleren Sauerstoffkonzentration von $\overline{[O_2]'}$ = 20 Vol.% gerechnet werden. Dann läßt sich die Differentialgleichung für die NO_2-Bildung näherungsweise lösen. Die Differentialgleichung lautet:

Gl.: 6.2.1 $$\frac{\partial [NO_2]}{\partial t} = -\frac{\partial [NO]}{\partial t} = K_{f,9}(T) \cdot [NO]^2 \cdot [O_2] \cdot 2$$

und hat die Näherungslösung:

Gl.: 6.2.2 $$[NO] = \frac{const}{t + t_o}$$

Für t = 0 ergibt sich mit der eingesetzten Konstante const:

$$t_o = \frac{1}{K_{f,9}(298\,K) \cdot [O_2] \cdot [NO]_o}.$$

Die Lösung vereinfacht sich zu

Gl.: 6.2.3 $$Y_o = \frac{[NO]}{[NO]_o} = \frac{t_o}{t_o + t}$$

Bei Berücksichtigung des Geschwindigkeitsprofils der laminaren Rohrströmung:

Gl.: 6.2.4 $$v(r) = v_o \cdot \left\{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right\}$$

ergibt sich eine unterschiedliche Reaktionszeit für verschiedene Strömfäden:

$$t(r) = \frac{l_o}{v(r)}$$

Durch Einsetzen von t (r) und Mittelung über Querschnittsfläche und Geschwindigkeit erhält man einen mittleren Reaktionsumsatz:

Gl.: 6.2.5 $$Y_1 = 1 - \left(\frac{\bar{t}}{2 \cdot t_o}\right)^2 \cdot \ln\left(1 + \frac{\bar{t}}{2 \cdot t_o}\right) + \frac{\bar{t}}{t_o}$$

Diesem Reaktionsumsatz entspricht eine mittlere Transmission, die aus der gemessenen Eichkurve entnommen werden kann. Damit kann die Transmission der stationär fließenden Gasproben durch Rechnung bestimmt werden. Die Dimerisation als vergleichsweise schneller Prozess kann auf den jeweiligen NO_2-Anteil bezogen werden.

Bei einem Vergleich der Messmethoden, der Oxidation von Permanganat und der Bestimmung der optischen Absorption,benötigt man den Umwandlungsgrad X der Eingangskonzentration an NO, der bereits zu NO_2 oxidiert ist.

$$X = \frac{[NO_2]}{[NO]_o} = 1 - Y$$

Bei Kenntnis der Anfangskonzentration und der mittleren Laufzeit läßt sich X aus dem Restanteil des Stickoxids Y_o nach Gleichung 6.2.3, beziehungsweise Y_1 nach Gleichung 6.2.5 bestimmen. Bei einem Volumen von etwa 100 cm^3 und einer Gasrate von 10 l/h ergibt sich eine mittlere Laufzeit von 0.6 Minuten. Bei einigen Messungen wurden beide Messverfahren gleichzeitig angewendet. Der Anfangsgehalt an NO der spektroskopischen Messung dient zur Bestimmung des NO bzw. NO_2-Gehalts vor der Aufnahme in die Waschlösung.

Damit kann auch die Oxidationsmessung präzisiert werden. Für den Restgehalt an NO kann die mittlere Laufzeit oder auch die mittlere Reaktionszeit gemäß Gleichung 6.2.3, 6.2.5 eingesetzt werden. In einem Vergleich werden die berechneten Werte für Y_o, Y_1 und die daraus berechneten Werte für den Anfangsgehalt $[NO]_{o,o}$ und $[NO]_{o,1}$ bei gleichen Versuchsbedingungen mit den spektroskopischen Werten $[NO]_{s,o}$ sowie reiner NO bzw. NO_2 Oxidation $[NO]_m$, $[NO]_M$ verglichen.

Vergleich Oxidations- und Absorptionsmessung NO-NO_2-Gemisch.

rel. Anteil an NO / %				ber. + gem. Anfangskonz. $[NO]_o$/Vol.%				
Y_m	Y_M	Y_o	Y_1	$[NO]_m$	$[NO]_M$	$[NO]_{o,o}$	$[NO]_{o,1}$	$[NO]_{s,o}$
m	M	0	1	m	M	O	1	s
100	0.0	54.6	60.7	0.50	1.5	0.95	0.89	0.71
100	0.0	56.8	62.7	0.45	1.35	0.87	0.82	0.79
100	0.0	59.4	65.0	0.43	1.29	0.78	0.72	0.73
Mittelwerte:								
100	0.0	56.93	62.80	0.460	1.380	0.867	0.810	0.743

Der Vergleich zeigt eine qualitative Übereinstimmung der gemessenen Werte mit einer Abweichung von 10 bis 15%, die zum Teil aus der spektroskopisch nicht berücksichtigten Dimerisation resultieren. Bei der im Vergleich zu den übrigen Messungen hohen Anfangskonzentration ist die Dimerisation nicht mehr vernachlässigbar. Gegenüber der Eichgeraden mit einer mittleren Dimerisation von 5% ergibt sich infolge der zunehmenden Dimerisation ein höherer Wert von $[NO]_s' = 7.72$ Vol.%.

6.3 Charakteristische Messreihen.

Nach dem Zünden des Lichtbogens stellt sich im Verlaufe einer Brenndauer von 15 bis 30 Minuten ein stationärer Zustand ein. Bei Stabilisierung der Abgastemperatur unter 600 K ist dieser Zustand

für eine Messung geeignet. Die eingestellte Gasrate bleibt im Verlauf einer Messreihe normalerweise konstant, damit die erneute Anpassung auf veränderte Parameter schnell erfolgt. Als Einstellgröße dient der Strom, der in Stufen von ~ 0.5 A verändert wird. Auf die Stromänderung antwortet das System mit einer Spannungsänderung, die für jede Gasrate zu einer anderen Stromspannungskennlinie führt. Das gesamte Charakteristikenfeld,auch bezeichnet als Strom-Spannungszunahme-Charakteristik /5,6/, entsteht bei Wiedergabe der Brennspannung als Funktion des Stromes mit der Gasrate als Parameter. Nur ein begrenzter Teil dieses Charakteristiken-Feldes ist der Messung zugänglich. Das ist bedingt durch die begrenzte Versorgungsspannung und die Materialbelastung, die durch die maximale Abgastemperatur von 600 K ≈ 300 ^{o}C berücksichtigt wird.

Für ein System mit begrenzter Versorgungsspannung ergibt sich damit ein begrenzter Existenzbereich für einen stationär brennenden Lichtbogen. Durch die Lichtbogenstabilisierung ist bei einer Versorgungsspannung von 3 kV die maximale Brennspannung auf 0.8 kV begrenzt. Unter 0.4 kV ist die Materialbelastung zu hoch, d.h. ohne zusätzliche Kühlung arbeitet das System nur in einem schmalen Spannungsbereich. In Abbildung 27 ist der Existenzbereich dieses Systems wiedergegeben. Eingetragen sind nur die stationären Messungen bei 2, 3, 5, 10 und 13 Nl/s. Die Messungen mit gleicher Gasrate sind zu einem Ausschnitt aus der zugehörigen Strom-Spannungs-Charakteristik verbunden. Der Arbeitsbereich liegt bei allen Gasraten im fallenden Teil der Charakteristik. Mit wachsender Gasrate verschiebt sich die Charakteristik zu höherer Spannung und zu höherem Strom. Bei geringer Gasrate ist die Materialbelastung höher, daher wird hier nur mit einer Abgastemperatur von 550 K gearbeitet. Die Begrenzung des Existenzbereichs zu niedriger Spannung ist qualitativ wiedergegeben mit Angabe der Temperaturgrenze. Die obere Grenze entspricht einer mittleren Brenndauer unter 10 Minuten. In dieser Zeit wird der Lichtbogen durch eine Instabilität gelöscht. Diese Grenze ist durch die Spannungsreserve von 3 kV der Stromversorgung bedingt,

die bei einer Instabilität nicht zur Aufrechterhaltung des Lichtbogens ausreicht.

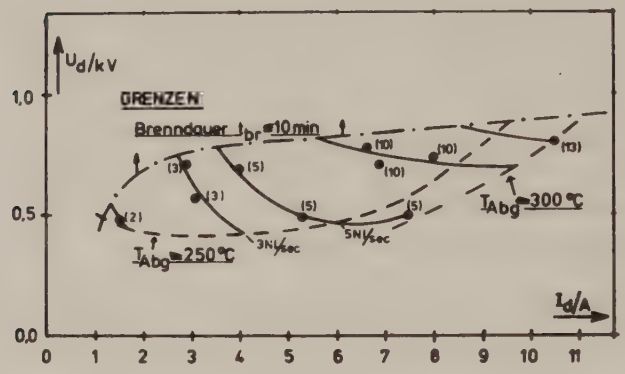

Abb. 27: Experimentelles Existensgebiet des Lichtbogens, begrenzt durch Überhitzung der Kaskadenplatten und die Spannungsversorgung. Das Gebiet zeigt Ausschnitte aus der Strom-Spannungszuwachs-Charakteristik.

Das zweite Versorgungsgerät mit einer Spannungsreserve von 6 kV arbeitet nur im Bereich niedriger Stromstärken bis 4,5 A. Durch die höhere Spannungsreserve ergibt sich eine höhere maximal Brennspannung. Infolgedessen läßt sich die Strom-Spannungs-Kennlinie zu höheren Spannungswerten verfolgen.

Für eine Messreihe mit konstanter Gasrate von 4.88 Nl/s, der Volumenstrom in Nl/s bezieht sich auf 1 Bar und 273 K, ist die zugehörige Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 28 wiedergegeben. Erst bei einem Wert unter 0.5 A kann der Strom nicht stationär aufrechterhalten werden. Bei der Grenze der Abgastemperatur von 520 K beträgt der maximale Strom 3 A. Der wiedergegebene Bereich zeigt auch hier nur den fallenden Teil der Charakteristik, der auch ohne Anströmung des Lichtbogens für den Niederstrombereich typisch ist.

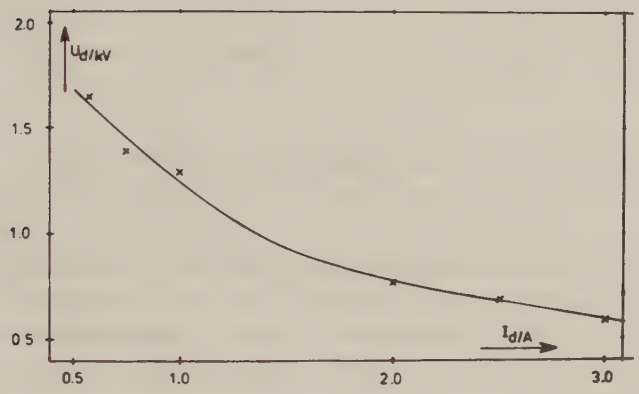

Abb. 28 : Strom-Spannungs-Kennlinie bei konstanter Gasrate von 4.88 Nl/s (Nl = 1 bei 273 K, 1.033 Bar)

Die dem Lichtbogen zugeführte Leistung wird zum größten Teil mit dem aufgeheizten Abgas abtransportiert. Das zeigt der Vergleich des elektrischen Leistungsumsatzes mit der Zunahme des Gasenthalpiestromes für die gleiche Messreihe in Abbildung 29.Bei einem Strom von 3 A werden von 1.8 kW etwa 1.2 kW mit dem Gas abgeführt. Die Abgabe der restlichen Energie von 600 W erfolgt durch das insgesamt aufgeheizte Lichtbogensystem, das durch Wärmestrahlung und äußere Konvektion die aufgenommene Energie im stationären Betrieb an die Umgebung weitergibt.

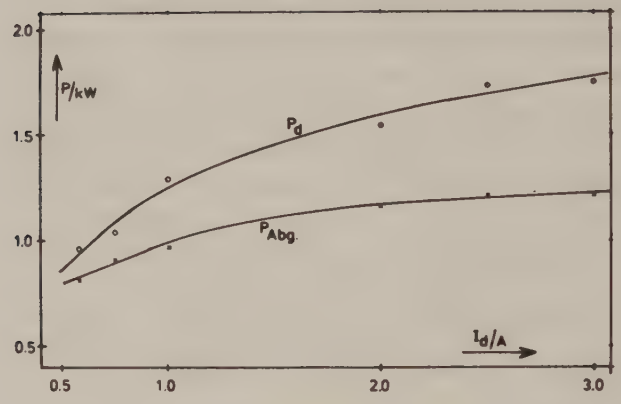

Abb. 29: Elektrische Leistungszunahme im Vergleich zur Gasaufheizung als Funktion des Stromes bei der Gasrate 4.88 Nl/s.

Bei der Untersuchung der Stickoxidbildung ergibt sich bei dieser Messreihe mit wachsendem Strom eine Zunahme der NO-Konzentration im Abgas. Dennoch ist der NO-Gehalt im Vergleich zu anderen Lichtbogenuntersuchungen mit 0.08 bis 0.13 Vol.% gegenüber typisch 2 - 2.5 Vol.% extrem niedrig. Das resultiert aus dem hohen Kühlgasanteil, der ohne zusätzliche Kühlung für das System notwendig, daher charakteristisch ist. Nach der Vergleichsrechnung gelangt nur etwa 1% des Gasdurchsatzes in den heißen Plasmakern. Auf diesen als Plasmagasanteil bezeichneten Teil der Strömung zurückgerechnet, entspricht das Ergebnis einer Konzentration um 10 Vol.% in diesem Teil der Strömung. Erst durch die Mischung mit dem Kühlgasanteil ergibt sich die niedrige Endkonzentration.

Wichtiger als der NO-Gehalt, der bei veränderten Betriebsbedingungen -etwa durch eine zusätzliche unabhängige Kühlung- verbessert werden kann, ist in wirtschaftlicher Hinsicht der Energieverbrauch für die gebildete Menge an Stickoxid.

In dieser Arbeit wird der Vergleich der chemisch gebundenen Energie des Produktes mit der verbrauchten Energie als dimensionsloser Wirkungsgrad $\eta = \eta_{exp}$ angegeben. Neben diesem reinen Zahlenwert sind zwei weitere Massangaben üblich:

1. Der Energiebedarf Y_{NO} für die gebildete Menge in g/kWh, und
2. die reziproke Größe ξ_{NO} in MJ/kg.

In der jeweiligen Dimension erhält man die anderen Angaben aus η_{exp} durch die Umrechnung:

$$Y_{NO} = \frac{\eta/\% \cdot M_{NO} \cdot 3.6 \cdot 10^6}{100 \cdot H_B} = 11.95 \cdot \eta/\% \cdot \frac{g}{kWh}$$

$$\xi_{NO} = \frac{3600}{Y_{NO}} = \frac{301.2}{\eta/\%} \cdot \frac{MJ}{kg}$$

Der experimentelle Wirkungsgrad η_{exp}, bezogen auf den Energieverbrauch im gesamten Lichtbogen, enthält im Vergleich zu dem theoretischen Wert η die Endverluste des Lichtbogens im Elektrodenbereich. Für die wiedergegebene Messreihe mit der konstanten Gasrate von $f_g = 4.88$ Nl/s ist in Abbildung 30 der experimentelle Wirkungsgrad über dem Strom aufgetragen. Obwohl der NO-Gehalt mit zunehmendem Strom anwächst, ergibt sich für den Wirkungsgrad im Rahmen der Messgenauigkeit nur ein konstanter Wert, da mit dem Strom auch die umgesetzte elektrische Leistung anwächst.

Eine bessere Vergleichsgröße ist daher die elektrische Leistung. Der Quotient aus der elektrischen Leistung und der Gasrate ergibt die gemittelte Energiezufuhr pro Volumen als weitere charakteristische Größe. Nach der vereinfachten Energiebilanz des Kanalmodells für den konvektiv gekühlten Lichtbogen Gleichung 7.1.2a des folgenden Kapitels ist diese Größe bestimmend für die axiale Temperatur im Lichtbogen. Trägt man die Ergebnisse über dieser Größe auf, so sollten alle Messungen bis auf Abweichungen vom Gleichgewicht im Wirkungsgrad miteinander ver-

gleichbar sein. In Abbildung 31 sind alle Messungen mit unverändertem System in dieser Weise wiedergegeben. Das System arbeitete dabei mit 6 Wolframelektroden und 4 ungeschützten Kupferplatten. Auch bei dieser Auftragung ist für das System keine wesentliche Abweichung von dem konstanten Wert des Wirkungsgrads feststellbar. Lediglich bei einer mittleren Energiezufuhr von 300 bis 400 J/Nl liegt der Mittelwert der Messungen geringfügig höher.

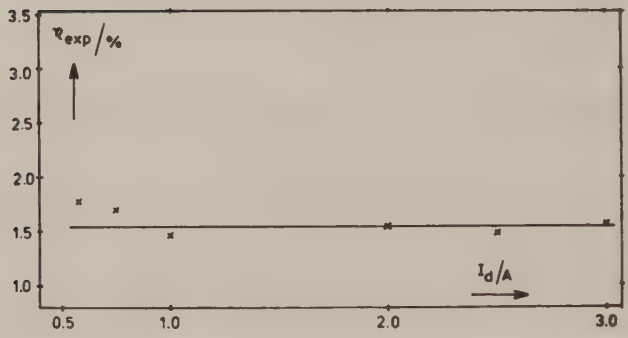

Abb. 30: Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} der NO-Ausbeute als Funktion des Stroms bei konstanter Gasrate 4.88 Nl/s, Bohrung 10 mm.

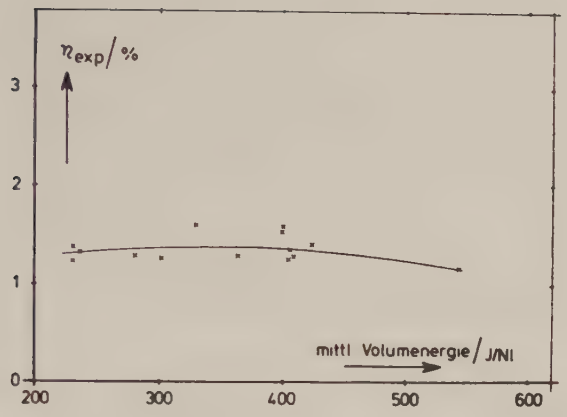

Abb. 31: Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} als Funktion der mittleren Energieaufnahme, Bohrung 10 mm, Wolfram-Elektroden, Platten ohne Keramikschutz.

Änderung des Materials der Kaskadenplatten und der Elektroden.

Im experimentellen System wurden verschiedene Änderungen durchgeführt, deren Einfluß hier untersucht wird. Eine wesentliche Verbesserung erfolgt durch teilweise Isolierung der Kaskadenplatten. Anstelle von Kupferplatten wurden Edelstahlplatten eingesetzt und Wolframeinsätze getestet. Anstelle der Wolframelektroden wurden Kupferelektroden benutzt. Schließlich wurde der Strombereich von maximal 4.5 A auf 10.5 A erweitert. Im folgenden werden die Erfahrungen und Ergebnisse wiedergegeben.

Bei Messungen mit zunehmender Gasrate zeigte sich eine wachsende Instabilität des Lichtbogens. Die Ursache dieser Instabilität konnte bei Verwendung von Kaskadenplatten aus Edelstahl genauer untersucht werden. Zur Anwendung dieser Platten ist jedoch eine Änderung des

Kaskadensystem notwendig.

Bei den Edelstahlplatten wirkt sich die geringere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den Kupferplatten bereits negativ aus. Das zeigt sich insbesondere bei dem kleineren Bogenkanalradius von 5 mm. Der hohe Temperaturunterschied der Gasströmung auf beiden Seiten führt zu einer Durchbiegung der Platten, die die Auslaufschlitze auf Kosten der Einlaufschlitze vergrößert. Nach der Abkühung ist eine bleibende Verformung feststellbar. Teilweise reißt sogar das Material infolge mechanischer Spannung. Aus diesem Grund wird bei diesem Material mit einem größeren Durchmesser des Bogenkanals von 20 mm gearbeitet.

Die Edelstahlplatten verzundern erst bei sehr hohen Temperaturen. Im Gegensatz zu den vorher verwendeten Kupferplatten wird nur die direkte Umgebung des Bogenkanals angegriffen, der Rest der Platte bleibt glatt. An radial auslaufenden Spuren auf der Abgasseite der Kaskadenplatten konnte daher nachgewiesen werden, daß der Lichtbogen bei der hohen Spannungsreserve von 6 kV kurzzeitig den Bogenkanal verläßt und - unter Aufspaltung in mehrere Lichtbogenäste - über die Kaskadenplatten weiterbrennt. Dabei werden die Lichtbogenfußpunkte von der Strömung mitgezogen und verursachen die radial auslaufenden Spuren auf den Kaskadenplatten.

Die Ringkanäle auf den Platten bilden hierbei eine Barriere, an der der Lichtbogenast ausgeblasen wird. Dadurch wird ein Kurzschluß außerhalb des Kaskadenbereichs im Abgassammler vermieden. Nur gelegentlich werden ein oder zwei Kanäle übersprungen. Bei Verl öschen des Lichtbogenastes kann bei der hohen Spannungsreserve von 6 kV der Lichtbogen im Bogenkanal durchzünden. Bei der geringen Spannungsreserve von 3 kV wird dagegen der gesamte Lichtbogen gelöscht. Da die Lichtbogenaufspaltung in den Zufuhrschlitz nicht eindringen kann, muß zur Aufrechterhaltung des Stromflusses der zweite Fußpunkt im Bogen-

kanal in die Kaskadenplatten eindringen. Die Lichtbogenaufspaltung kann daher durch Isolierung der Kaskadenplatten im Bereich des Bogenkanals verhindert werden. Die Isolierung erfolgt durch eine 0.5 mm dicke Keramikschicht, die 3 mm in die Einlaufschlitze und 5mm in die Auslaufschlitze hineinreicht. Im Einlaufbereich muß die Keramikschicht zur Vermeidung von Turbulenz im Bogenkanal stoßfrei in die Platten eingearbeitet werden. Auf der Auslaufseite ist die Turbulenz erwünscht, eine Stufe am Ende der Keramikschicht wirkt sich eher positiv aus.

Die Schutzwirkung wird in einer Vergleichsmessung mit und ohne Keramikschutz bereits deutlich durch die Zunahme der Brennspannung, die in Abbildung 32 als Funktion der Gasrate für einen konstanten Strom von 3 A wiedergegeben ist. Der Vergleich zeigt bei ungeschützten Platten eine Überhöhung der Brennspannung bis zu 50%, die mit der Gasrate wächst. Die höhere mittlere Spannung resultiert bei einer Bogenaufspaltung aus dem zusätzlichen Wege und dem Kathoden- sowie Anodenfall an jeder Kaskadenplatte.

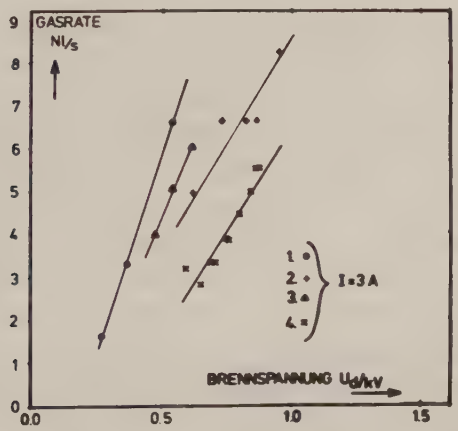

Abb. 32: Vergleich der Brennspannung verschiedener Systeme bei konstantem Strom; 1) Bohrung: 20 mm mit Keramik, Wolfram-Elektroden; 2) 20 mm ohne Ker., W-El.; 3) 10 mm mit Ker., Cu-El.; 4) 10 mm mit Ker., W.-Elektroden.

Bedingt durch die bessere Bogenstabilität ergibt sich ebenfalls eine Zunahme des NO-Gehalts im Abgas. Ein katalytischer Einfluß des Keramikmaterials, eines Mischoxids aus Al_2O_3 und SiO_2, kann dabei nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Erniedrigung der Brennspannung und die Erhöhung des NO-Gehalts bei den geschützten Platten verursachen beide eine Verbesserung des experimentellen Wirkungsgrads. Dieser ist für geschützte und ungeschützte Platten in Abbildung 33 für konstante Gasrate von 6.6 Nl/s über dem Strom, in Abbildung 34 für konstanten Strom von 3 A über der Gasrate wiedergegeben.

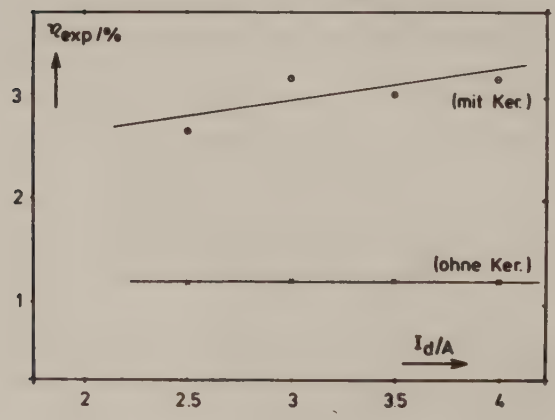

Abb. 33: Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} als Funktion des Stroms bei konstanter Gasrate 6.6 Nl/s, Bohrung 20 mm, Wolfram Elektroden, Platten mit und ohne Keramikschutz.

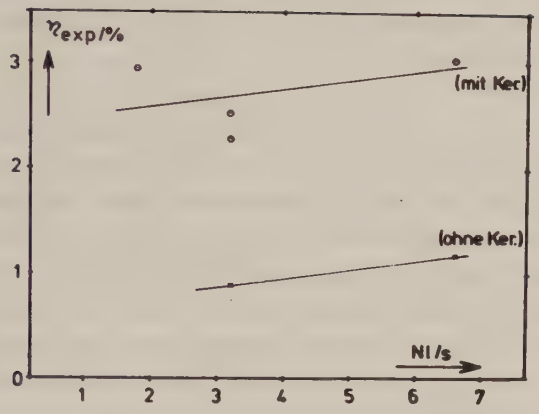

Abb. 34: Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} als Funktion der Gasrate bei konstantem Strom 3.0 A, Bohrung 20 mm, Wolfram Elektroden, Platten mit und ohne Keramikschutz.

Die Keramikisolation hat jedoch nicht nur Vorteile. Durch die unterschiedliche Wärmedehnung des Plattenmaterials und der Keramik führt insbesondere der Temperaturunterschied mit und ohne betriebenen Lichtbogen zwischen 1000 und 300 K zu mechanischen Spannungen in der Keramikschicht. Nach mehrfachem Temperaturwechsel entstehen Risse, in denen der Lichtbogen auf die Platten überspringen kann. Dabei schmilzt die Keramikschicht in der Umgebung der Lichtbogenfußpunkte, verdampft und setzt sich auf der Ausgangsseite der Kaskadenplatten ab. Die Wärmeabgabe an die Platten ändert sich und damit die Systemcharakteristik. Da der Vorgang im Verlauf einer Messreihe Veränderung bewirkt, leidet die Reproduzierbarkeit der Messungen. Nur ständige Beobachtung des Lichtbogens ermöglicht eine Angabe über die Brauchbarkeit einer Messung. Bei stärkerer Zunahme der Störung, die an starken Spannungsschwankungen erkennbar wird, und bei von außen sichtbaren Defekten der Keramikschicht muß die Messung ausge-

schlossen werden. Nur drei bis vier Messreihen sind mit einem Aufbau durchführbar infolge der schlechten Temperaturwechselbeständigkeit der Metall-Keramik-Verbindung. Aus diesem Grund muß die Schutzschicht häufig erneuert werden.

Auch die Erneuerung der Keramikschicht führt zu einer Veränderung der Systemcharakteristik. Da die Entladung extrem empfindlich gegen Symmetrieabweichungen ist, führt eine geringe Unsymmetrie in den Einlaufschlitzen zu einem asymmetrisch brennenden Lichtbogen. Die Auftragung der Keramikschicht muß daher möglichst exakt erfolgen. Durch Auftragung einer feuchten Stampfmasse kann zur Vermeidung von Turbulenz ein stufenfreier Übergang zwischen Plattenmaterial und Keramikschicht hergestellt werden. Die Keramikmasse wird langsam an Luft getrocknet und im Ofen bis 500 K vorgebrannt. Durch einen Lichtbogen geringer Leistung wird die Keramikschicht im System zuletzt bis auf die Betriebstemperatur von ca. 1000 K aufgeheizt. Dabei schrumpft die Keramikschicht ohne zu reißen. Durch Anschluß der Messungen an die Aufheizphase kann die erste Messreihe ohne erneute Abkühlung der Keramikschicht und ohne Gefahr von Rißbildung durchgeführt werden.

Infolge unterschiedlicher Konsistenz der Ausgangssubstanz können beim Trocknen und bei der Schrumpfung im Lichtbogen Dickenunterschiede der Keramikschicht bis 0.1 mm auftreten. Bei einem Plattenabstand von 1.2 mm verändert sich die Strömungsgeschwindigkeit bis zu 15%. Die Brennspannung des Lichtbogens wird in gleicher Größenordnung verändert. Die Reproduzierbarkeit in einer Meßreihe kann nicht über mehrere Meßreihen bestätigt werden, weil die Bedingungen sich vom Aufbau zu Aufbau verschieben. Eine Möglichkeit, charakteristische Eigenschaften des Lichtbogens bei der Stickoxidbildung aus verschiedenen Messreihen zu erhalten, ist gegeben durch den Vergleich des experimentellen Wirkungsgrads mit der mittleren Energieaufnahme der Gasströmung. Bei diesem Vergleich wird der Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf die Brennspannung teilweise berücksichtigt, so daß die system-

bedingte Streuung reduziert wird. Nach der Näherungslösung der Energiebilanz im folgenden Kapitel Gleichung 7.1.2a ist die folgende Relation eine Funktion der Achstemperatur T_2 des Lichtbogens:

Gl. 6.4.1 $$\frac{U^2}{v} = F(T_2)$$

Danach ist bei vollständigem Gleichgewicht die axiale Temperatur durch Brennspannung und Geschwindigkeit bestimmt. Abweichungen vom Gleichgewicht, verursacht durch fehlendes chemisches Gleichgewicht oder durch Diffusion, müssen sich dagegen als Störung bemerkbar machen. Die Wiedergabe erfolgt ohne Berücksichtigung dieser Störungen über der mittleren Energiezufuhr. Durch die Form der Wiedergabe werden Strom, Spannung und Gasrate zu einer Variablen verknüpft, so daß verschiedene Messreihen miteinander verglichen werden können. Bei geringer Gasrate nimmt der Anteil der konvektiven Kühlung relativ zur konstanten radialen Wärmeleitungskühlung ab. Eine stärkere Abweichung resultiert daher aus dem Fehlen der Wärmeleitungskühlung in den Voraussetzungen zu Gleichung 6.4.1.

Der Vorteil des Keramikschutzes zeigt sich damit auch bei der Wiedergabe der Messungen mit Kupferplatten mit dem kleineren Bogenkanaldurchmesser von 10 mm. Die Wiedergabe des experimentellen Wirkungsgrads über der mittleren Energiezufuhr zeigt zwischen 300 und 400 J/Nl bei den keramikgeschützten Platten in Abbildung 35 im Vergleich zu den ungeschützten Platten in Abbildung 31 ein ausgeprägtes Maximum.

Bei den Messungen mit größerem Kanaldurchmesser ist die Beeinflußung der Entladung wesentlich geringer. Bei gleicher Gasrate und gleichem Strom wird durch den doppelten Radius bei gleichem Plattenabstand die Eintrittsfläche verdoppelt und die Geschwindigkeit halbiert. Die Brennspannung und die mittlere Energiezufuhr nimmt ebenfalls ab. Die Belastungsgrenze verschiebt sich daher zu geringerer Gasrate hin. Durch die Abnahme des konvektiven Energietransports mit der Geschwindigkeit des Gases nimmt der Einfluß der normalen Wärmeleitung und der an

die Diffusion gekoppelten Reaktionswärmeleitung zu. Das wird bei den Messungen mit dem größeren Kanaldurchmesser sichtbar, die bei geringeren Gasraten durchgeführt worden sind. In Abbildung 36 sind die Messungen ohne Keramikschutz und in Abbildung 37 die Messungen mit Keramikschutz wiedergegeben. In Abbildung 37 zeigt die gleichmäßige Verbesserung des experimentellen Wirkungsgrads im Vergleich zu den Messungen mit kleinem Bogenkanaldurchmesser einen systematischen Unterschied, der aus der geringen Gasrate resultiert. Der Vergleich der Messungen ohne Keramikschutz in Abbildung 36 und 31 zeigt bei dem größeren Kanaldurchmesser eine relative Verbesserung, die aus der geringeren Störung des Lichtbogens in dieses System resultiert.

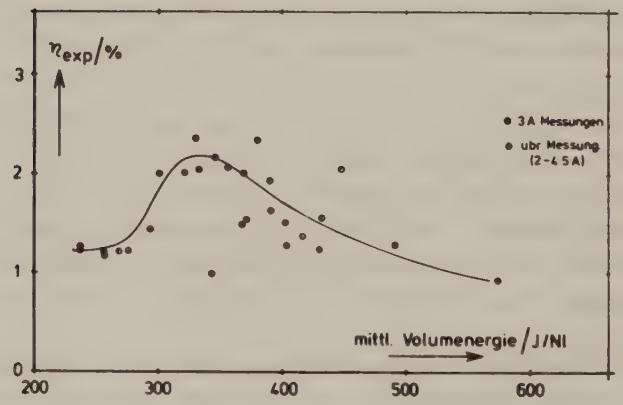

Abb. 35: Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} als Funktion der mittleren Energieaufnahme, Bohrung 10 mm, Wolfram Elektroden, Platten mit Keramikschutz.

Die Belastungsgrenze der Kaskadenplatten selbst liegt bei dem Beginn der Verzunderung oder - ohne Berücksichtigung dieser langsamen Zerstörung - beim Schmelzpunkt der Kaskadenplatten. Das gilt analog für die isolierende Keramikschicht, die durch Zersetzung oder ebenfalls durch Schmelzen gefährdet ist. Da der Anteil der Wärmerückgewinnung über das Kaskadensystem von der Belastungsgrenze dieser Materialien abhängt, ist in einem Test ein Einsatz aus Wolfram mit einem Überzug aus Zirkonoxid in die Platten eingesetzt worden. Das höher belastbare Thoriumoxid scheidet trotz seiner geringen Radioaktivität aus, da ein Abbrand und eine Abgabe mit dem Abgas nicht ausgeschlossen werden kann.

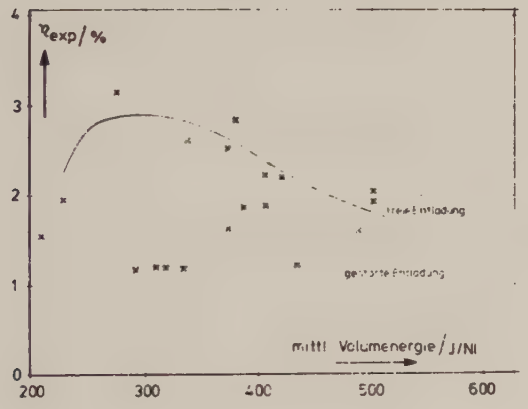

Abb. 36: Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} als Funktion der mittleren Energieaufnahme, Bohrung 20 mm, Wolfram-Elektroden, Platten ohne Keramikschutz.

Obwohl dieser Test nur quasistationär verlief, wurde eine Bestimmung des Stickoxidgehalts und des experimentellen Wirkungsgrads durchgeführt. Dabei ergab sich qualitativ eine Verdopplung des Stickoxidgehalts mit 0.42 Vol.% und ein Wirkungsgrad von $\eta_{exp} = 10.4\ \%$. Die Zunahme der Wärmerückführung führt zu einer Zunahme des Wirkungsgrads. Bei dem hohen Ergebnis von 10.4% ist jedoch ein zusätzlicher katalytischer Einfluß der verdampfenden Wolframeinsätze nicht auszuschließen.

Aus Messungen anderer Autoren z.B. /77 - 82 / ist ein Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Effektivität der Stickoxidbildung bekannt. Aus diesem Grund wird eine Messreihe mit verändertem Elektrodenmaterial durchgeführt. Verwendet werden Kupferelektroden mit einem Zusatz von 2% Zirkonoxid. Dieses Material führt zu einer Herabsetzung der Brennspannung im Vergleich zu dem sonst verwendeten Wolfram als Elektrodenmaterial,Abbildung 32. Im Mittel folgt daraus eine Erhöhung des experimentellen Wirkungsgrads, der in Abbildung 38 über der mittleren Volumenenergie wiedergegeben ist. Durch den starken Abbrand der Kupferelektroden und der daraus resultierenden Ablagerung von Kupferoxid auf den Kaskadenplatten ergibt sich eine stetige Veränderung der Systemcharakteristik. Die Messungen unterscheiden sich nur im Strom als Parameter. Unterschiedliche Stromwerte sind durch verschiedene Symbole dargestellt und zeigen die hohe Streuung der experimentellen Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde auf eine Anwendung weiterer Elektrodenmaterialien verzichtet.

Eine Messreihe mit höheren Stromstärken, die nur mit der zweiten Stromversorgung durchgeführt werden kann, zeigt die beschränkte Anwendbarkeit des Systems ohne eine zusätzliche Kühlung. Die Spannungsreserve reicht hierbei nicht aus, um in dem interessanten Gebiet zwischen 300 und 400 J/Nl Messungen durchzuführen. Die Ergebnisse schließen sich an die Messungen mit niedriger Stromstärke im Bereich hoher Volumenenergie in Abbildung 39 an. Die Anwendung gekoppelter Kühl- und Plasmagasströmung stößt auf die systembedingte Grenze,Abbildung 27.

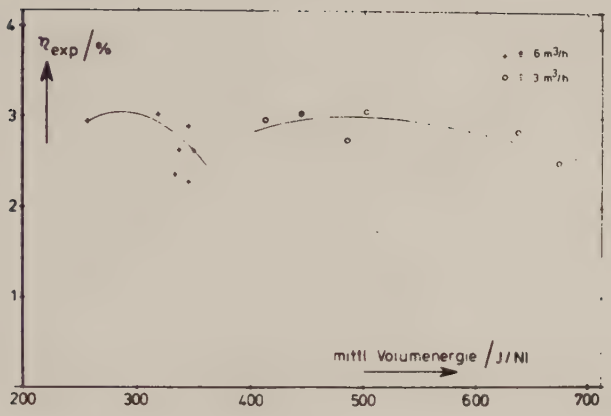

Abb. 37: Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} als Funktion der mittleren Energieaufnahme, Bohrung 20 mm, Wolfram-Elektroden, Platten mit Keramikschutz.

Das Zirkonoxid ist in einem technischen Flammspritzverfahren auf die Wolframeinsätze aufgetragen worden. Infolge der Vorbehandlung der Wolframeinsätze durch Sandstrahlen und durch das Flammspritzverfahren selbst hat sich die Schichtdicke nur mit einer Rauhigkeit der Oberfläche von 0.2 mm ergeben. Beim Betrieb der Entladung führt die daraus resultierende Unsymmetrie zu einer Verschiebung des Lichtbogens und einer unsymmetrischen Belastung dieser Einsätze. Infolgedessen ist das Material nicht für einen Dauereinsatz geeignet. Die Wandtemperatur der Einsätze, die zur übrigen Platte nur geringen Wärmekontakt besitzen, steigt am Rand des Bogenkanals beim Betrieb über 1300 K erkennbar durch Weissglut. Daraus resultiert infolge zunehmender Wärmerückführung eine wesentlich höhere Frischgastemperatur. Die Abgastemperatur steigt nur geringfügig an. Die Unsymmetrie der Entladung führt bei dieser hohen Temperatur nach wenigen Minuten zu einer Zerstörung der Wolframeinsätze.

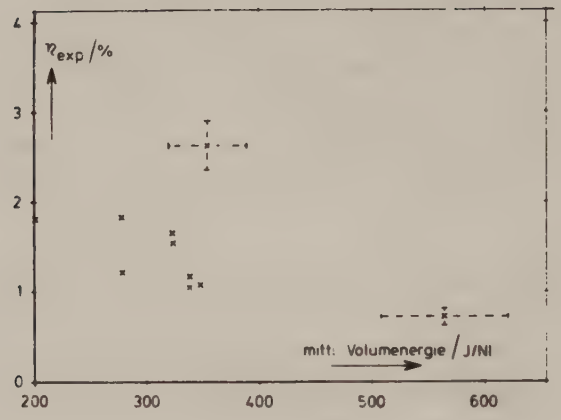

Abb. 38 Experimenteller Wirkungsgrad η_{exp} als Funktion der mittleren Energieaufnahme, Bohrung 10 mm, Kupfer-Elektroden, Platten mit Keramikschutz. I/A = Symbol: 1.5 = ● , 2.6 = ✱ , 2.9 = X , 4.5 = ✱ , 6.9 = ✱ .

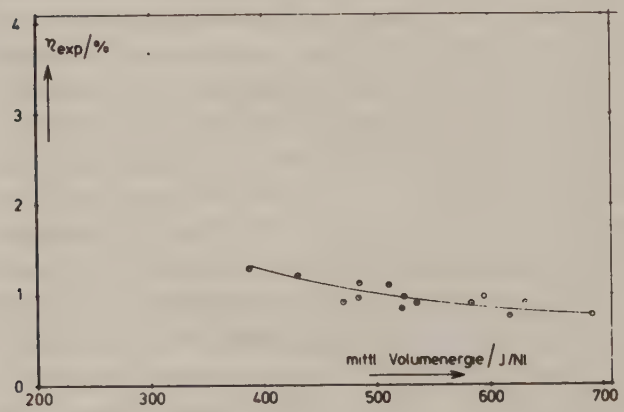

Abb. 39: Experimenteller Wikungsgrad η_{exp} als Funktion der mittleren Energieaufnahme, Bohrung 10 mm, Wolfram-Elektroden Platten mit Keramikschutz, Strom bis 10.5 A.

7. Vergleich der experimentellen und numerischen Ergebnisse.

Die numerischen Ergebnisse in Kapitel 3 beruhen auf einer qualitativen Temperatur-Zeit-Kurve, die eine Gasprobe beim Durchlaufen des Plasmas erfährt. Für einen Vergleich mit den experimentellen Ergebniss benötigt man eine Temperatur-Zeit-Kurve, die aus den experimentellen Lichbogendaten berechnet wird. Die Berechnung erfolgt in einem eindimensionalen Modell auf der Basis der Gleichgewichtsdaten der elektrischen Leitfähigkeit, der thermischen Enthalpie, Zähigkeit, Dichte und Dissoziation des Lichtbogenplasmas /53/. Die radiale Wärmeleitung wird nach gemessenen Lichtbogendaten /83/, die Stickoxiddiffusion nach berechneten Daten für den binären Diffusionskoeffizienten /53/ von NO in N_2 berücksichtigt. Die Verwendung der Gleichgewichtsdaten setzt vollständiges chemisches Gleichgewicht voraus. Das steht jedoch im Widerspruch zu den erwarteten Abweichungen der atomaren und molekularen Komponenten vom chemischen Gleichgewicht. Die aus dem Modell abgeleitete Temperatur-Zeit-Kurve kann daher nur als eine erste Näherung angesehen werden. Erst bei einer geschlossenen Beschreibung der Elektronenaufheizung, der Diffusionsprozesse, der chemischen Reaktionen und der Strömungsverhältnisse lassen sich genauere Ergebnisse erzielen.

7.1 Kanalmodell des konvektiv gekühlten Lichtbogens.

Das eindimensionale Modell zur Berechnung einer experimentellen Temperatur-Zeit-Kurve beruht auf dem Kanalmodell des Lichtbogens, das sich bei der Berechnung von Lichtbögen bewährt hat. Dieses Model /5,6,7/ basiert auf der Energiebilanz des Lichtbogens.

Die im Volumelement des Lichtbogens umgesetzte elektrische Leistung P_d beträgt bei der elektrischen Stromdichte j_d ,

Leitfähigkeit $\sigma_d = j_d / E_d$ und Feldstärke E_d ($_d$ = discharge):

$$P_d = j_d \cdot E_d = \sigma_d \cdot E_d^2$$

Das Kanalmodell beschränkt den Stromfluß bei konstanter Leitfähigkeit σ_d auf die Fläche F_s eines Stromkanals, die durch den Gesamtstrom I_d begrenzt wird ($_s$ = Stromkanal):

Gl.: 7.1.1 $$I_d = F_s \cdot j_d = \pi \cdot r_s^2 \cdot \sigma_d \cdot E_d$$

Die mittlere Feldstärke E_d ergibt sich aus der um Kathodenfall U_{Kf} und Anodenfall U_{Af} von je 10 Volt /84/ verminderten Brennspannung U_d des Lichtbogens der Länge l_d:

$$E_d = (U_d - U_{Af} - U_{Kf}) / l_d$$

Beim konvektiv gekühlten Lichtbogen fließt bei konstantem statischen Druck p_{st} das Gas mit der spezifischen Enthalpie h, der Gasdichte ϱ und der Geschwindigkeit $\vec{v}$, d.h. mit der Enthalpiestromdichte $\varrho \cdot \vec{v} \cdot h$ in das Volumelement ein. Die Änderung der Enthalpiestromdichte mit $\nabla \cdot (\varrho \cdot \vec{v} \cdot h)$ führt zur Gasaufheizung, Dichteänderung und Geschwindigkeitsänderung im Volumelement. Damit lautet die Energiebilanz in erster Näherung:

Gl.: 7.1.2 $$\sigma_d \cdot E_d^2 = \nabla \cdot (\varrho \cdot \vec{v} \cdot h)$$

Die Verluste des Plasmas durch Wärmeleitung zur Wand und Strahlung sind gegenüber dem mittleren elektrischen Leistungsumsatz von etwa 10 kW/cm^3 vernachlässigbar. Bis zu einer Plasmatemperatur von 8000 K bleibt die Strahlungsleistung unter 2.7 W/cm^3 /53/. Bei einem Temperaturabfall ΔT von 8000 K auf 1000 K auf dem Radius des Bogenkanals r_k = 0.5 cm, bei einer Wärmeleitfähigkeit $\lambda_w(1000K) = 7 \cdot 10^{-4}$ W/(cm · K) fließt durch eine Wandfläche F_w von $\approx$ 10 cm^2 des Bogenkanals ein Wärmestrom P_w ($_k$ = Konvektionszelle, $_w$ = Wand):

$$P_w = \frac{\Delta T}{r_k} \cdot \lambda_w \cdot F_w = 40\ W.$$

Die Lichtbogenleistung liegt dagegen im Bereich einiger kW.

Die Eigenschaften des Kanalmodells werden hier für den konvektiv gekühlten Lichtbogen folgendermaßen erweitert. Der Strömungsbereich, der eine Kaskadenplatte umschließt, wird in dieser Arbeit als Konvektionszelle bezeichnet. Die Gasströmung folgt einer eindimensionalen Hilfskoordinate z durch diese Zelle.

Ohne Berücksichtigung der im Vergleich zur Stromrichtung wechselnden Strömungsrichtung wird eine Konvektionszelle als periodisch wiederholtes Element herausgegriffen und einzeln betrachtet. Das frische Gas fließt an der Stelle z_f in den Einlaufschlitz der Breite d_{ES}, strömt bei z_o radial in den Bogenkanal, stößt bei z_1 auf den Stromkanal, teilt sich dabei auf in Kühlgasanteil und Plasmagasanteil, fließt axial bis z_2 und stößt dort auf die Nachbarzelle. Dabei verläßt der Plasmagasanteil den Stromkanal radial, fließt gemeinsam mit dem Kühlgasanteil an der Stelle z_3 in den Auslaufschlitz der Breite d_{AS}, der bei z_4 wieder verlassen wird (siehe Abbildung 15). Mit Ausnahme der beiden Staupunkte und des Stromkanals kann der statische Druck in der Konvektionszelle sich ausgleichen, da der von der Gasströmung benötigte Strömungsquerschnitt nur 1/10 des Bogenkanalquerschnitts beträgt. Durch die Aufheizung des Plasmagasanteils im Stromkanal steigt dort der statische Druck an, und führt zu einer Querschnittszunahme des realen Plasmakanals. Gleichzeitig wird die eindringende Strömung verzögert und die auslaufende Strömung beschleunigt. Im Modell wird die Flächenzunahme und die Abbremsung der eindringenden Strömung an der Stelle z_1 durch einen Sprung von v_o und $F_{o,p}$ auf v_1 und $F_{1',p} = F_s$ zusammengefaßt. Der statische Druck p_{st} steigt im Modell ebenso sprunghaft an. Der Massendurchsatz $\dot{m}$ muß dabei allgemein erhalten bleiben ($_p$ = Plasmagasanteil, $_{st}$ = statisch):

Gl.: 7.1.3 $$\dot{m} = F \cdot \varrho \cdot v_z = const.$$

Ohne Berücksichtigung der Staupunkte fällt der statische Druck bis zum Ausfluß des Plasmagasanteils aus dem Stromkanal an der Stelle z_2 wieder auf den konstanten Wert außerhalb des Stromkanals ab. Infolge der geringen Zähigkeit von Luft sind die Reibungseinflüsse in der Impulsbilanz und der Energiebilanz vernachlässigbar. Impulsaustausch und Druckausgleich erfolgen adiabatisch mit Schallgeschwindigkeit, d.h. schnell gegenüber dem Aufheizvorgang. Ohne die adiabatische Temperaturkorrektur zu berücksichtigen, ergibt sich entlang einer Flußröhre eine Druckbilanz. Diese kann mit der adiabatischen Änderung der Enthalpie Δh_{ad} und der konstant angenäherten adiabatischen Kompressibilität $\varkappa_{ad} = 1.4$ als Funktion des Druckes in der Form der adiabatischen Bernoulli Gleichung /85/ mit dem Gesamtdruck p_{ges} angegeben werden ($_{ad}$ = adiabatisch, $_{ges}$ = gesamt):

Gl.: 7.1.4 $$\varrho \cdot \left(\frac{v_z^2}{2} + \Delta h_{ad} \right) = \frac{\varrho}{2} v_z^2 + \frac{p_{st} \cdot \varkappa_{ad}}{\varkappa_{ad} - 1} = \frac{p_{ges} \cdot \varkappa_{ad}}{\varkappa_{ad} - 1}$$

Vor und hinter dem Stromkanal erreicht das Gas den gleichen statischen Druck. Damit resultiert aus Gleichung 7.1.4 gleiche kinetisch Energiedichte an den Stellen z_o und z_2:

$$\frac{1}{2} \varrho_2 \cdot v_2^2 = \frac{1}{2} \varrho_o \cdot v_o^2$$

Die Dichteänderung erfolgt nach der idealen Gasgleichung unter Berücksichtigung der Zunahme der Molanzahl um α (T) durch Dissoziation und Ionisation pro Mol der kalten Ausgangssubstanz mit dem Molekulargewicht M_o:

Gl.: 7.1.5 $$p_{st} = R_{id} \cdot T \cdot \frac{\varrho \cdot (1 + \alpha)}{M_o}$$

Infolge des im Modell konstanten Flußkanalquerschnitts F folgt aus Gleichung 7.1.3 für den Plasmagasanteil im Stromkanal konstante Impulsdichte:

$$\varrho \cdot v_z = \text{konst} \quad (z_1 \leq z < z_2)$$

Mit der Näherung $\varrho_1 = \varrho_o$ ist die sprunghafte Änderung von F_o, v_z und p_{st} über die Gleichungen 7.1.3 bis 7.1.5 festgelegt durch das Dichteverhältnis:

$$q_{2,0} = \frac{\varrho_2}{\varrho_o} = \frac{\varrho(T_2)}{\varrho(T_o)}$$

Damit läßt sich die Energiebilanz nach Gleichung 7.1.2 integrieren. In dieser ersten Näherung ergibt die Integration eine Bedingung für die Temperatur T_2, mit der das Gas den Stromkanal verläßt. Als mittlere elektrische Leitfähigkeit wird $\sigma(T_2)$ und als Anfangstemperatur $T_1 = T_o$ eingesetzt:

Gl. 7.1.2a $$\sigma(T_2) \cdot E_d^2 \cdot (z_2 - z_1) = (h(T_2) - h(T_o)) \cdot \varrho_o \cdot v_o \sqrt{q_{2,0}}$$

Man erhält T_2 daraus durch Vergleich und Interpolation aus den tabellierten Daten für $\sigma(T)$, $h(T)$ und $\varrho(T)$ /53,84/.
Durch Gleichung 7.1.1 ist die Fläche des Stromkanals bestimmt, damit kann der Plasmagasanteil q_p über den Flächensprung an der Stelle z_1 und die Anfangsfläche F_o der Gesamtströmung durch eine Konvektionszelle bestimmt werden:

Gl.: 7.1.6 $$q_p = \frac{F_{o,p}}{F_o} = \frac{F_s \cdot \sqrt{q_{2,0}}}{F_o}$$

Gleichung 7.1.2 a berücksichtigt keine radialen Temperaturunterschiede innerhalb des Stromkanals, d.h. auch die Wärmeleitungseigenschaften des Plasmas sind in dieser Lösung nicht enthalten. Sie ist daher nur bei dominanter konvektiver Kühlung gültig. Der Wärmeleitverlust senkrecht zur Strömungsrichtung durch die Mantelfläche M_s des Stromkanals wird bei der Bestimmung des Temperaturverlaufs zur Korrektur näherungsweise berücksichtigt, zur Kontrolle aufintegriert und mit den konvetiven Energietransport verglichen. Bis zu einem Anteil von 24 % des Gesamtenergieverlustes wird der Einfluß der Wärmeleitung in Gleichung 7.1.2a vernachlässigt. Bei höherem Einfluß der Wärmeleitung müßte auch diese Näherung modifiziert werden (Für die im anschließenden Kapitel 7.2 berücksichtigten Messungen ergibt sich ein relativer Wärmeleitungsverlust um 20%). In der Näherung für den Wärmeverlust ist die Temperaturdifferenz zwischen Plasmagasanteil und Kühlgasanteil $\Delta T_{p,ka}(z)$, die halbe Schichtdicke des Plasmagasanteils $d_{p,1/2}(z)$, die mittlere Wärmeleitfähigkeit $\overline{\lambda(z)} = \sqrt{\lambda(T_p)\cdot\lambda(T_{ka})}$ und das Mantelflächenelement $dM_s(z)$ enthalten. Man erhält die korrigierte Energiebilanz für den Plasmagasanteil ($_{ka}$ = Kühlgasanteil):

Gl.: 7.1.2 b

$$G(z)\cdot E_d^2\cdot F_s(z)\,dz = \left(h(z+dz)-h(z)\right)\cdot \dot m_p + \frac{\overline{\lambda(z)}\cdot \Delta T_{p,ka}(z)\cdot dM_s(z)}{d_{p,1/2}(z)}$$

Mit dem Massendurchsatz $\dot m_{ka} = \dot m_o - \dot m_p$ erhält man die Energiebilanz für den Kühlgasanteil:

G.: 7.1.2 c

$$\left(h_{ka}(z+dz)-h_{ka}(z)\right)\cdot \dot m_{ka} = \frac{\overline{\lambda}\cdot \Delta T_{p,ka}\cdot dM_s}{d_{p,1/2}} - \frac{\overline{\lambda_w(z)}\cdot \Delta T_{ka,w}(z)\cdot dM_w(z)}{d_{ka,1/2}(z)}$$

Darin ist mit der mittleren Wärmeleitung $\overline{\lambda_w(z)} = \sqrt{\lambda(T_{ka})\cdot\lambda(T_w)}$, der Temperaturdifferenz $\Delta T_{ka,w} = T_{ka} - T_w$, der halben Schichtdicke $d_{ka,1/2}(z) = r_k$ und dem Flächenelement $dM_w(z)$ die Wärmeabgabe vom Kühlgasanteil zur Wand in gleicher Näherung enthalten. Die Angabe der charakteristischen Größen als Funktion der

Hilfsvariablen z ermöglicht eine einheitliche Darstellung beider Energiebilanzen im gesamten Strömungsgebiet, das dazu aufgeteilt wird in 5 Zonen:

Z_o :	$z_f \leq z < z_o$	(Einlaufschitz)
Z_1 :	$z_o \leq z < z_1$	(radiale Einströmung)
Z_2 :	$z_1 \leq z < z_2$	(Stromkanalzone)
Z_3 :	$z_2 = z < z_3$	(radiale Abströmung)
Z_4 :	$z_3 \leq z \leq z_4$	(Auslaufschlitz)

Im Bereich Z_o wird die vom Abgas im Bereich Z_4 auf die Kaskadenplatten übertragene Energie auf das frische Gas übertragen. Die Energieaufnahme der Platten wir daher aufintegriert und als Zunahme Δh_f der Frischgasenthalpie h_f berücksichtigt. Die Enthalpie $h(T_o') = h_f + \Delta h_f$ dient zur Kontrolle der vorgegegenen Temperatur T_o an der Stelle z_o.

Im Bereich Z_1 wird keine Wärmerückführung aus dem Bereich Z_3 berücksichtigt. Temperatur, Dichte und Geschwindigkeit sind hier als konstant angenommen. In den beiden ersten Zonen wird die Energiebilanz in dieser Weise nur abgeschätzt.

Im Bereich Z_2 werden beide Bilanzen (Gleichung 7.1.2 b und 7.1.2 c) benutzt. Die z-abhängigen Parameter sind gegeben durch:

$$\delta(z) = \delta(T_2)$$

$$F_s(z) = F_s$$

$$T_p \,,\, T_{ka} \quad \text{aus} \quad h(T_p) = h(z)\,,\; h_{ka}(T_{ke}) = h_{ka}(z)$$

$$\lambda(z) = \sqrt{\lambda(T_p) \cdot \lambda(T_{ka})}$$

$$\Delta T_{p,ka}(z) = T_p - T_{ka}$$

$$d_{p,n/2}(z) = r_s$$

$$dM_s(z) = 2 \cdot \pi \cdot r_s \cdot dz$$

Damit ergibt sich h (z + dz) aus Gleichung 7.1.2 b.
Die Wärmeleitung zur Wand wird im Bogenkanal vernachlässigt.

Außerhalb des Stromkanals im Bereich Z_3 fällt die Aufheizung des Plasmagasanteils mit $\dot{\varepsilon}(z) = 0$ aus. Die Gasenthalpie und damit die Temperatur des Plasmagasanteils nimmt durch Wärmeaustausch mit dem Kühlgasanteil ab. Neben $\dot{\varepsilon}(z)$ ändern sich folgende Parameter im Bereich Z_3 :

$$d_{p,1/2}(z) = F_s / (z - z_z)$$

$$dM_s(z) = (z - z_2) \cdot 2\pi\, dz$$

Erst im Auslaufschlitz, dem Bereich Z_4, wird die Wärmeleitung zur Wand mit berücksichtigt. Dazu wird eine konstante Wandtemperatur für die Kaskadenplatte abgeschätzt. Das Frischgas fließt mit $T_f = 300$ K in den Einlaufschlitz ein, das Abgasgemisch fließt mit $h_m(z) = q_p \cdot h(z) + (1 - q_p)\, h_{ka}(z)$, der mittleren Abgasenthalpie, in den Auslaufschlitz ein. Durch Interpolation erhält man aus $h_m(z)$ die mittlere Abgas - temperatur $T_m(z)$. Mittelung von $T_m(z_3)$ mit T_f ergibt eine Näherung der Wandtemperatur T_w:

$$T_w = \frac{T_m(z_3) + T_f}{2}$$

Folgende Parameter der beiden Energiebilanzen ändern sich infolge turbulenter Durchmischung und Wandkühlung im Vergleich zum vorherigen Bereich in Bereich Z_4/86/ ($_t$ = turbulent):

$$dM_s(z) \Rightarrow dM_{s,t}(z) = dM_s(z_3) \cdot 10^{\{(z - z_3)/l_t\}}$$

$$\lambda_w(z) \Rightarrow \lambda_{w,t}(z) = v_z(z) \cdot \varrho(T_m) \cdot d_t \cdot St_t \cdot c_p$$

$$d_{ka,1/2}(z) = d_t = d_{AS}/2$$

Die charakteristische Einlauflänge l_t des turbulenten Strömungs-profils wird mit $l_t = 25 \cdot d_t$ über den charakteristischen Durchmesser d_t angenommen /87,88/. Auf dieser Länge wird auch die Einstellung eines turbulenten Temperaturprofils erwartet. Die Stanton-Zahl St_t berücksichtigt die Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck, die normale

Wärmeleitung $\lambda(z)$ und die Zähigkeit $\eta_\nu(T_m)$ /86/ (ν = viscosity):

$$St_t = \frac{0.332\,(\lambda_w(z))^{2/3}}{\sqrt{d_t \cdot v_{z,ka}(z) \cdot \varrho_{ka}(z)}\;\{\eta_\nu(T_m)\}^{1/6} \cdot (c_p)^{2/3}}$$

Durch die Turbulenz füllt die Strömung den Querschnitt F (z) voll aus. Der Plasmagasanteil benötigt davon den relativen Anteil q_F mit der Fläche $F_p(z)$:

$$F_p(z) = F(z) \cdot q_F = \pi \cdot d_{AS} \cdot (z - z_2) \frac{F_s}{F_s + F_{ka}}$$

Der Rest steht für den Kühlgasanteil zur Verfügung. Die über den Auslaufschlitz gemessene Druckdifferenz Δp_{ges} wird reziprok zum Achsabstand $(z - z_2)$ verteilt (etwa $\sim$ v). Mit dem Radius r_w der Platten ergibt sich der kompressible Gasdruck $p_{ges}(z)$:

$$p_{ges}(z) = p_{ges}(z_o) - \Delta p_{ges} \frac{(1 - \tau_K) \cdot \tau_w}{(z - z_2) \cdot (\tau_w - \tau_K)}$$

Über die Gleichungen 7.1.3, 7.1.4 und 7.1.5 wird damit zuerst der statische Druck p_{st}, dann $\varrho(z)$ und $v_z(z)$ bis zur Stelle z_4 bestimmt.

Die Ortszeit t (z) für ein Volumenelement des Plasmagasanteils ergibt sich beginnend bei z_1 beim Verfolgen dieser Probe, die mit der mittleren Geschwindigkeit $v_z(z)$ durch die Konvenktionszelle strömt:

$$t(z) = \int_{z_1}^{z} (v(z'))^{-1}\, dz'$$

Die gesuchte Temperatur-Zeit-Kurve T (t) ergibt sich damit durch Vergleich von T (z) und t (z). Mit Hilfe von T (t) und dem gemessenen Druck $p_{ges}(z_o)$ im Bogenkanal läßt sich die chemische Umsetzung nach Kapitel 4 verfolgen.

Der im Plasmagasanteil gebildete Stickoxidanteil diffundiert bereits in den Bereichen Z_2 und Z_3 in den Kühlgasanteil. Im Auslaufschlitz, in Z_4, wird das Abgas vollständig vermischt, so daß man den für das Plasma berechneten Stickoxidgehalt für den Vergleich mit dem gemessenen Wert auf die gesamte Strömung verteilen muß.

Zur Kontrolle der Diffusionsverluste des Plasmagasanteils wird der Stickoxidverlust durch die Mantelfläche der Plasmaströmung in den Bereichen Z_2 und Z_3 abgeschätzt und mit dem konvektiven Stickoxidtransport verglichen. Ohne Berücksichtigung der Rückwirkung der Diffusion auf den Stickoxidgehalt wird mit konstantem Volumanteil q (NO) im Plasmagasanteil und mit verschwindendem Volumanteil im Kühlgasanteil gerechnet. Mit der molaren Dichte ϱ_{mol} ergibt sich der Konzentrationsunterschied $\Delta[NO(z)]$ senkrecht zur Strömungsrichtung durch das Mantelflächenelement dM (z):

$$\Delta[NO(z)] = q(NO) \cdot \varrho_{mol}(z)$$

Die Diffusion liefert einen Verluststrom $S[NO]_{dif}$ mit den gemittelten binären Diffusionskoeffizienten $d_{dif}(z)$ für NO und N_2 ($_{dif}$ = Diffusion):

$$S[NO]_{dif} = \int_{z_1}^{z_3} d_{dif}(z) \cdot \frac{\Delta[NO(z)]}{d_{p,N_2}(z)} \cdot dM_s(z)$$

Der konvektive Strom $S[NO]_{kon}$ durch die Fläche F beträgt im Vergleich dazu ($_{kon}$ = Konvektion):

$$S[NO]_{kon} = q(NO) \cdot \varrho_{mol}(z) \cdot V(z) \cdot F_s$$

Der relative Diffusionsanteil q_{dif} ist durch den Quotienten gegeben:

Gl.: 7.1.7 $$q_{dif} = \frac{S[NO]_{dif}}{S[NO]_{kon}}$$

7.2 Berechnete Stickoxidbildung und deren Wirkungsgrad im Vergleich zum Experiment.

Die im Kanalmodell des konvektiv gekühlten Lichtbogens im vorangehenden Kapitel berechnete Temperatur-Zeit-Kurve wird in die numerische Simulationsrechnung der chemischen Reaktion nach Kapitel 4 eingesetzt. Dabei wird der gemessene höhere Druck im Bogenkanal ebenfalls berücksichtigt. Ausgewertet werden die Messungen mit einem Strom von 3 Ampere, die aus mehreren Messreihen zusammengestellt werden. Ein Beispiel für die experimentelle Temperatur-Zeit-Kurve ist in Abbildung 40 wiedergegeben.

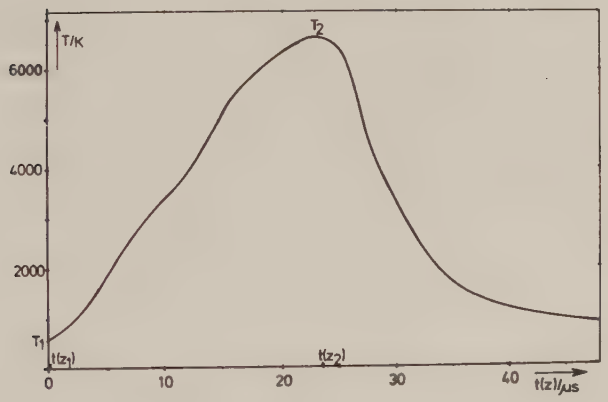

Abb. 40: Aus experimentellen Daten berechnete Temperatur-Zeit-Kurve (Beispiel: Strom 3 A, Entl. Spannung 629 V, mittl. El. Feldstärke 113 V/cm, Gasrate 6.64 Nl/s, Bohrung 10 mm)

Die experimentelle Temperatur-Zeit-Kurve enthält durch die Streuung von Druck, Spannung und Strom bereits Fehlerquellen, die auch bei den numerischen Ergebnissen zu einer Streuung führen. Spannung und Strom haben über die Feldstärke und den Plasmagasanteil Einfluß auf die maximale Plasmatemperatur und die Kühl- bzw. Quenchrate der Temperatur-Zeit-Kurve. Der Druck beeinflußt die Reaktionsraten unterschiedlich, zum Beispiel wird durch zu hohen Druck die Rekombination begünstigt. Diese Fehlerquellen, die die exakte Beschreibung der Vorgänge im Bogen s..ren, führen infolge der empfindlichen Nichtgleichgewichtsreaktion bei der Be..echnung des Stickoxidgehalts und des Wirkungsgrads der Stickoxidbildung zur Streuung des Ergebnisses.

Der gemessene Stickoxidgehalt im Gesamtabgas des Lichtbogens ergibt sich nach der turbulenten Durchmischung des Plasmagasanteils mit dem Kühlgasanteil der Gasströmung. Die numerische Rechnung für den Plasmagasanteil liefert dagegen den Stickoxidgehalt des Plasmagasanteils NO_p, der nach der Abkühlung, die der Temperatur-Zeit-Kurve folgt, in diesem Teil des Gases enthalten ist. Für den Vergleich zum Experiment ergibt der berechnete Stickoxidgehalt des Plasmagasanteils, verteilt auf die gesamte Strömung den mittleren berechneten Abgasanteil NO_c:

Gl.: 7.2.1 $$NO_c = NO_p \cdot q_p$$

Aus dem Kanalmodell des konvektiv gekühlten Lichtbogens ergibt sich ein Plasmagasanteil über die Gleichungen 7.1.6 aus den gemessenen Daten für Strom und Spannung unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsenthalpie h (T) und der Wärmeleitungsverluste. Aus dem berechneten NO-Gehalt des Plasmagasanteils ergibt sich damit der NO-Gehalt im Abgas. Die für die Messungen mit 3 A. berechneten Werte werden in Abbildung 41 mit den experimentellen Werten verglichen. Über dem mittleren Energiegehalt des Abgases aufgetragen zeigt sich eine Verschiebung des Maximums für den berechneten NO-Gehalt NO_c im Vergleich zum Maximum der Messkurve. Das be-

rechnete Maximum ist außerdem um etwa einen Faktor 2 niedriger, als das experimentelle Ergebnis. Durch die Kopplung an das Experiment ergibt sich die analoge Situation beim Vergleich des Wirkungsgrads der NO-Bildung in Abbildung 42 zwischen den auf eine Konvektionszelle bezogenen, gemessenen η_k und berechneten Werten η_c

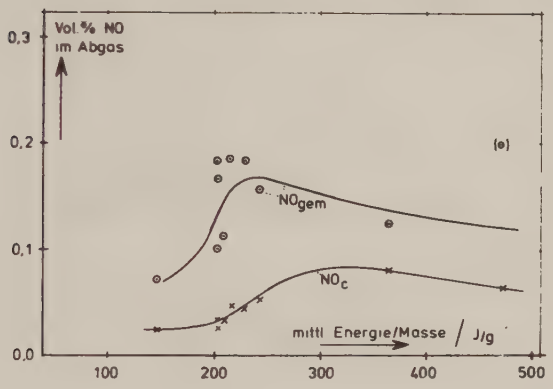

Abb. 41: Berechneter NO-Gehalt NO_c im Vergleich zum gemessenen NO-Gehalt bei 3.0 A Messungen, als Funktion der Energieaufnahme pro Masse des Gasgemischs.

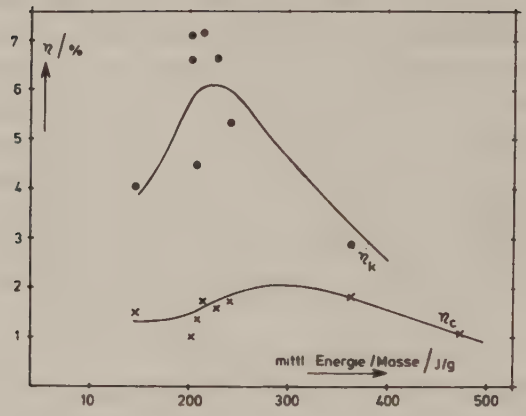

Abb. 42: Berechneter Wirkungsgrad η_c im Vergleich zum gemessenen Wirkungsgrad η_k bei 3.0 A Messungen, als Funktion der Energieaufnahme pro Masse des Gasgemischs.

Die Berücksichtigung der Nichtgleichgewichtsenthalpie, die neben der Temperatur über die Vorgeschichte gemäß der Temperatur-Zeit-Kurve von der zeitlichen Temperaturänderung abhängt, ist im Kanalmodell selbst nicht möglich. Eine nachträgliche Berücksichtigung der niedrigeren Werte der Nichtgleichgewichtsenthalpie h (T, m) ist nur durch die Vergrößerung des Plasmagasanteils im Verhältnis der maximalen Enthalpiewerte $h_{max}(T)$ und $h_{max}(T,m)$ ohne Änderung der Temperatur-Zeit-Kurve möglich:

Gl.: 7.2.2 $$q_p' = q_p \frac{h_{max}(T)}{h_{max}(T,m)}$$

Auf diesem Weg führt die Nichtgleichgewichtsenthalpie zur Anhebung des NO-Gehalts im gleichen Verhältnis. Bei größerer Abweichung vom Gleichgewicht ergibt sich daher eine stärkere Zunahme des Stickoxidgehalts. In Abbildung 43 wird der erhöhte Stickoxidgehalt NO'_c mit den

experimentellen Werten verglichen:

Die Berücksichtigung in dieser Form entspricht gleichem Leitungsumsatz bei Abnahme der mittleren elektrischen Leitfähigkeit und Zunahme der Stromkanalfläche, die durch die verzögerte Dissoziation erwartet werden kann. Die Messungen werden durch Berücksichtigung der Nichtgleichgewichtsenthalpie besser beschrieben, als durch die Gleichgewichtsdaten. Die Verschiebung des Maximalgehalts bleibt jedoch auch hier erhalten.

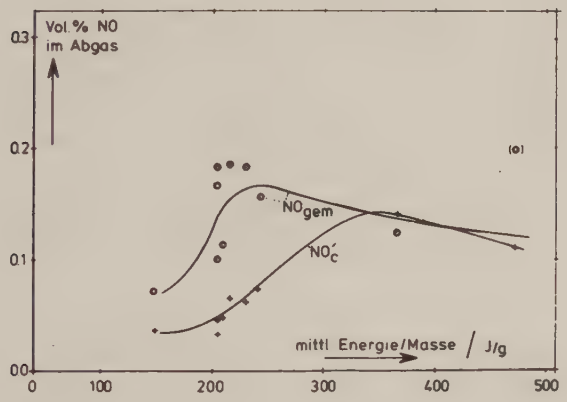

Abb. 43: Berechneter NO-Gehalt NO_c' im Vergleich zum gemessenen NO-Gehalt bei 3.0 A Messungen, als Funktion der Energieaufnahme pro Masse des Gasgemischs (mit $h_{max}(T,m)$).

In gleicher Richtung wird der Vergleich des experimentellen Wirkungsgrads der NO-Bildung mit den berechneten Ergebnissen verändert. Bei der angegebenen Berücksichtigung der Nichtgleichgewichtsenthalpie anstelle der Gleichgewichtsenthalpie zeigt Abbildung 44 für den Wirkungsgrad ebenfalls bessere Übereinstimmung zwischen dem berechneten η_c' und experimentellen Wert η_k .

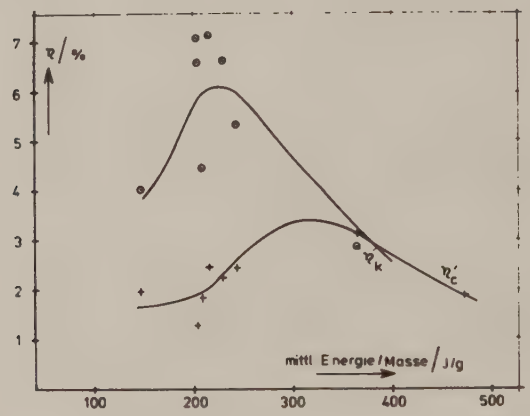

Abb. 44: Berechneter Wirkungsgrad η_c' im Vergleich zum gemessenen Wirkungsgrad η_k bei 3.0 A Messungen, als Funktion der Energieaufnahme pro Masse des Gasgemischs (mit $h_{max}(T,m)$).

Verfolgt man in den chemischen Simulationsrechnungen den Grund für die geringere Ausbeute der im Bereich des experimentellen Maximums liegenden Rechnung, so weist die Rechnung hier bereits eine Abnahme der NO-Konzentration nach Erreichen des Überschwingmaximums aus. Der maximale Stickoxidgehalt wird bereits vor der maximalen Temperatur erreicht, die fortschreitende Dissoziation des Sauerstoffs führt daher bereits vor dem Abkühlprozess zur Abnahme des Stickoxidge-

halts. Für die Abweichung zwischen Experiment und Rechnung bieten sich daher zwei Erklärungsmöglichkeiten an.

1. Die berechnete Temperatur liegt zu hoch, z. B. infolge zu hoch bestimmter elektrischer Leitfähigkeit. Dann folgt aus einem niedrigeren Temperaturverlauf eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, das Überschwingmaximum wird daher zu einem späteren Zeitpunkt erreicht, wenn die Temperatur bereits wieder abnimmt. Daraus ergibt sich eine Verschiebung des maximalen Stickoxidgehalts in der erwarteten Richtung.

2. Die Diffusion des gebildeten Stickoxids, nach dem Überschwingen des NO-Gehalts verstärkt durch Diffusion des atomaren Stickstoffs und Sauerstoffs,die in den Randzonen des Lichtbogens weiteres Stickoxid bilden, führt zur Zunahme der Stickoxidkonzentration im Kühlgasanteil, in dem eine Zersetzung ausbleibt. Durch die Reaktionswärmeleitung ist auch hier eine Abnahme der mittleren Temperatur zu erwarten, so daß beide Möglichkeiten teilweise äqivalent sind.

Eine exakte Berücksichtigung der Temperaturänderung ist durch den Unterschied zwischen Gleichgewichtsenthalpie und Nichtgleichgewichtsenthalpie und deren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit nicht innerhalb des Modells möglich. Durch die Kopplung der Temperatur an die Diffusion und Reaktionswärmeleitung kann aus der qualitativ im Bogenkanal verfolgten Stickoxiddiffusion der Unterschied zwischen experimentellem und rechnerischem Ergebnis teilweise erklärt werden. Die in der Rechnung aufintegrierte Diffusion wird verglichen mit dem konvektiven Stickoxidtransport durch den relativen Diffusionsfaktor q_{dif} in Gleichung 7.1.7.

Im Modell wird nur die Stickoxiddiffusion berücksichtigt. Die Diffusion der übrigen Komponenten, insbesondere der Atome von Stickstoff und Sauerstoff, führt über die Reaktion im Kühlgas ebenfalls zu Stickoxid. Daher dient zur Abschätzung der Diffusion der berechnete Maximalwert NO_{max} als mittlere Konzentration des Plasmagasanteils. Der Diffusionsanteil der Stickoxidbildung, gegeben durch das Produkt aus relativem Diffusionsanteil und mittlerer Konzentration vergrößert den berechneten Plasmagehalt und damit den mittleren Abgasgehalt (Gleichung 7.2.1).

Gl.: 7.2.3 $$NO_p' = NO_p + NO_{max} \cdot q_{dif}$$

Die Stickoxidkonzentration NO_p', unter Einfluß des grob angenäherten Diffusionsanteils, vergrößert den Stickoxidgehalt am stärksten für die Rechnungen, in denen der maximale Stickoxidanteil bereits vor dem Temperaturmaximum erreicht wird, so daß der NO-Gehalt im Plasmagasanteil bereits vor dem Abkühlprozess reduziert wird. Infolgedessen wird das Maximum der berechneten Stickoxidkonzentration bei gleicher mittlere Energie erreicht, bei der auch die Messungen den maximalen Stickoxidgehalt ergeben. Die NO-Konzentration unter Einfluß des Diffusionsanteils auf der Basis der Nichtgleichgewichtsenthalpie ist in Abbildung 45 wiedergegeben.

Auch der auf dieser Basis berechnete Wirkungsgrad der Stickoxidbildung stimmt besser mit der Verteilung der gemessenen Daten überein. Der Vergleich ist in Abbildung 46 wiedergegeben.

Der absolute Stickoxidgehalt und der Wirkungsgrad sind dabei systamatisch überhöht, weil der parallel zur Diffusion auftretende Energieverlust nicht berücksichtigt ist.

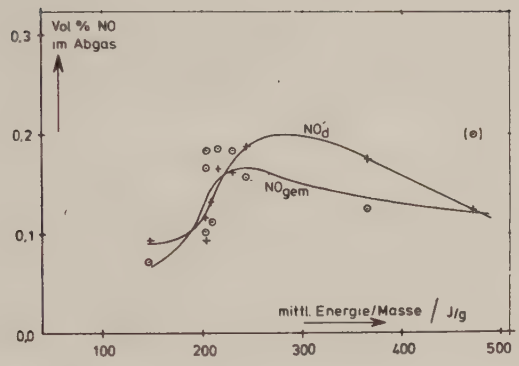

Abb. 45: Berechneter NO-Gehalt NO_d' im Vergleich zum gemessenen NO-Gehalt bei 3.0 A Messungen, als Funktion der Energieaufnahme pro Masse des Gasgemischs (mit $h_{max}(T,m)$ und Diffusionsnäherung).

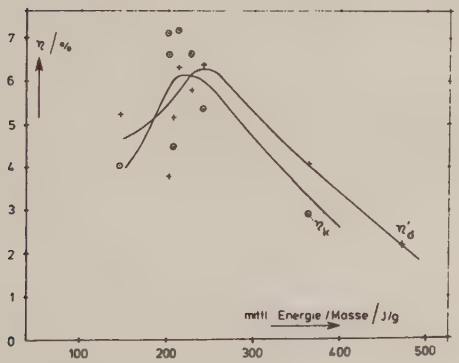

Abb. 46: Berechneter Wirkungsgrad η_d' im Vergleich zum gemessenen Wirkungsgrad η_k bei 3.0 A Messungen, als Funktion der Energieaufnahme pro Masse des Gasgemischs (mit $h_{max}(T,m)$ und Diffusionsnäherung).

Bei den Messungen mit dem Bogenkanalradius von r_k = 10 mm liegen die berechneten Maximaltemperaturen über 6000 K. Die Achstemperatur wird dagegen mit T_g = 4500 $\pm$ 1000 K in Kapitel 6.1 abgeschätzt. Diese Diskrepanz kann aus einer großen Abweichung vom Gleichgewicht oder aus turbulenter Strömung im Bereich des Stromkanals resultieren, die in der Rechnung nicht berücksichtigt ist.

Die in diesem Kapitel zum Vergleich der experimentellen und berechneten Ergebnisse verwendeten Messungen zeigen bei dem kleineren Bogenkanalradius von r_k = 5 mm im Rahmen der Messgenauigkeit Übereinstimmung beim Vergleich dieser Temperaturwerte. Der gemessenen Achstemperatur von T_g = 6000 $\pm$ 1000 K entspricht dabei in der Rechnung eine Maximaltemperatur von T_2 = 6400 K ohne, bzw. T_2 = 6200 K mit Wärmeleitungsverlusten bei einer Vergleichsmessung.

Die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Ergebnisse ergibt sich dabei aus den reaktionsunabhängigen Parametern, Gasrate, Strom und Spannung der Messungen. Die einfachen Extrapolationen aus der primären Rechnungen führen zu einer qualitativen Bestätigung der gemessenen Stickoxidkonzentration. Die Gültigkeit einer einheitlichen Gastemperatur, die bei der Anwendung der chemischen Ratenkoeffizienten vorausgesetzt wird, ist offenbar im überwiegenden Teil des Plasmas gegeben. Ohne Abweichung vom chemischen Gleichgewicht im Plasmagasanteil und ohne Diffusion kann die experimentelle Stickoxidkonzentration nicht erklärt werden.

8. Zusammenfassung

Die experimentellen und numerischen Untersuchungen der chemischen Reaktionen in einem luftgekühlten Kaskadenlichtbogen zeigen für das gewählte Reaktionsprodukt erwartungsgemäß keine erneute technische Gewinnungsmöglichkeit. Die Anwendung des chemischen Nichtgleichgewichts auf diese klassische Stickstoffreaktion zeigt jedoch im

experimentellen Bereich mögliche Verbesserungen bis zu einem Faktor 4, die zumindest vom Energiebedarf vergleichbar mit der heute üblichen katalytischen Ammoniakverbrennung sein sollte. Bei technischer Umsetzbarkeit und weiterer Optimierung kann eine technische Anwendung nicht mehr grundsätzlich ausgeschlossen sein. Eine Übertragung auf andere Hochtemperaturreaktionen, z.B. die HCN bzw. C_2N_2 Bildung kann infolge der höheren Bindungsenergie der Produkte wirtschaftlich interessant sein.

Die wichtigsten Ergebnisse sollen an dieser Stelle noch einmal genannt werden. Die numerischen Simulationsrechnungen führen bei Ausnutzung der überschwingenden Stickoxidkonzentration im chemischen Nichtgleichgewicht zu einer möglichen Verbesserung des Stickoxidgehalts über 10 Vol. % des reagierenden Gases. Bei optimiertem theoretischen Wirkungsgrad von 4.5% ist immer noch mit einem Stickoxidgehalt von 8 Vol.% zu rechnen. Im Vergleich zu technischen Wirkungsgradangaben von 2.5% erscheint eine Verbesserung um einen Faktor 2 bei geringen externen Verlusten realisierbar.

Auch die Wärmerückführung führt bei hoher Rückführungstemperatur über 2500 K zu einer Verbesserung des Wirkungsgrads bis zu einem Faktor 2, der durch die Geometrie des Strömungsvolumens und durch die Gasgeschwindigkeit beeinflußt wird.

Durch Abzug der hohen Endverluste in dem unbeteiligten Elektrodenbereich ergibt sich auch für die experimentellen Messungen ein Wirkungsgrad, der auf der Basis des Kanalmodells des konvektiv gekühlten Lichtbogens mit dem numerischen Simulationsergebnis vergleichbar ist. Die Berücksichtigung der Aufspaltung der Gasströmung in Kühlgasanteil und Plasmagasanteil im verwendeten Modell liefert ebenfalls für den Stickoxidgehalt des Abgasgemischs einen vergleichbaren berechneten Wert. Daher läßt sich auch für das Experiment eine Abweichung des Stickoxidgehalts vom chemischen Gleichgewichtswert im Plasmagasanteil der Strömung annehmen. Durch Wärmerückführung

und Diffusion erhöht sich der interne Wirkungsgrad ohne die Endverluste bei den Messungen mit geringer Gasrate bis zu einem Faktor 3. Ausgehend von diesem Faktor ist auch der Faktor 4 realistisch, der sich bei der instationären Messung mit Wolframeinsätzen ergibt.

Für weiterführende Untersuchungen sind aus experimentellen und theoretischen Erwägungen verschiedene Gesichtspunkte interessant:

1. Die Wärmerückführung sollte bei größerem Radius des Bogenkanals in den Bereich dieses Kanals verlagert werden.
   (Probleme -: Stabilität und Thermik; +: Zunahme der Vorheizung und des Plasmagasanteils.)

2. Durch zunehmende Turbulenz des einströmenden Frischgases.
   (-: Isolation gegen Spannungsüberschläge zwischen den Kaskadenplatten; + : Zunahme der Elektronentemperatur und der NO-Bildung durch Schwingungsanregung des N_2 mit Herabsetzung der Schwellenergie für die Reaktion: $N_2 + 0 \rightleftharpoons N + NO$.)

3. Ausnutzung des Hochdruckplasmas über 1000 Bar.
   (-: Wand- und Elektrodenmaterialbelastung; +: Vielteilchenreaktionen Druckbegünstigung großer Moleküle)

Im Hinblick auf eine technische Anwendung sind von Interesse:

1. Ausnutzung hoher Plattentemperaturen bis 1000 K für zusätzliche Rückgewinnung eines Teils der elektrischen Energie.
   (+: Geringerer Nettobedarf an Energie).

2. Übertragung auf andere Produkte. (+: Höhere Umwandlung elektrischer in chemische Energie.)

9. Literatur.

1 Uhlenbusch, J., E. Fischer und J. Hackmann; Z. f. Phys. 238, 404 (1970).

2 Maecker, H.; Zeitschrift f. Naturforschung 11 a, 456 (1956).

3 Oertel, H.; Stoßrohre; Springer Verlag Wien (1966).

4 Schäfer, J.; Ionisation gasförmiger Stickstoff-Sauerstoff-Gemische durch Stoßwellen; Dissertation, R.W.T.H. Aachen (1971).

5 Druxes, H.; Zur Theorie elektrischer Lichtbögen mit radialer Masseneinströmung; Dissertation R.W.T.H. Aachen (1966).

6 Nagel, S.; Zur theoretischen Untersuchung und numerischen Berechnung der nichtausgebildeten stationären Lichtbogensäule in axialsymmetrischen wandstabilisierten Bogenkonfigurationen. Dissertation, R.W.T.H. Aachen (1967).

7 Uhlenbusch, J.: Zur Theorie und Berechnung stationärer und quasistationärer Lichtbögen; Dissertation R.W.T.H. Aachen (1962).

8 Gmelin, L.; Handbuch d. anorg. Chem.; Stickstoff (1936).

9 Hollemann A., F. und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie; Walter d. Gruyter, Berlin (1971).

10 Schulten, R.; K. Kugeler und H. Barnet; Nucleare Energie und sekund. Energieträger; KFA Jülich, Institut für Reaktorentw. 517 Jülich (1974).

11 Haber, F., A. König und E. Platou; Zeitschr. Electroch. 16, 792 (1910).

12 Morden, G.W.; Trans. Am. Electroch. Soc. 14, 348 (1908).

13 Wäser, B.; Handbuch der Schwefelsäurefabrikation; Vieweg Braunschweig Bd. 1, 5393 (1930).

14 Bradley, J.N.; Shock Waves in Chemistry and Physics; Methuen, London (1962).

15 Timmins, R.S. and P.R. Ammans; Nitrogen Fixation; S. 99, 131 in Baddour an Timmins: The Application of Plasma to Chemical Processing; M.I.T. Press Cambridge, Massachusetts (1967).

16 Linder, F. und H. Schmidt; Zeitschr. f. Naturf. 26 a, 1617 (1971).

17 Landau, L., E. Teller; Phys. Zeitschrift der Sowjetunion 10, 34 (1936).

18 Holt, E.H. and R.E. Haskell; Plasma Dynamics, Mc Millan Cop. New York (1965).

19 Baulch, D.L., D.D. Drysdale, D.G. Horne, A.D. Lloyd; Evaluated Kinetik Data for high Temperature Reactions; Butterworth London (1972).

20 Wray, K.L. and J.D. Teare; J. Chem. Phys. 36, 2582 (1962).

21 Bortner, M.H.; Nat. Bur. of Stand., NBS TN 484 (1969).

22 Bowman, C.T.; Combust. Sci. Techn.; 3, 37 (1971).

23 Shahet, S.M. and H.K. Newhall; 13 Combust. Symp. 17, 131 (1971).

24 Zeldovich, J.B.; Acta Physicochim. URSS; 21, 577 (1946).

25 Livesy, J.B., A.L. Roberts and A. Williams; Combust. Science Technology 4, 9 (1971).

26 Kaufman, F., N.J. Gerri and R.E. Bowman; J. Chem. Phys. 25, 106 (1965).

27 Jost, W., K.W. Michel, J. Troe and H.G. Wagner; Zeitschr. Naturforschung 19 a, 59 (1961).

28 Gutmann,D., R.L. Belford, A.J. Hay and R. Pancirov; Journal Physic. Chem. 70, 1793 (1966).

29 Henrici, H. and S.H. Bauer; J. Chem. Physics. 50, 1333 (1969).

30 Bates, D.R.; Annalen Geophysik 8, 194 (1952).

31 Nicolet, M.; The Thresh. of Space 40 Perg. Pr. Oxf. (1957).

32 Nicolet, M.; Air Force Cambr. Res. Labs. AFCRL 64-939 (1964).

33 Duff, R.E. and N. Davidson; J. Chem. Phys. 31, 1018 (1958).

34 Kaufman, F. and J.R. Kelso; J. Chem. Phys. 23, 1702 (1955).

35 Kaufman, F. and L.J. Decker; 7. Comb. Symp., 57 (1959).

36 Clarc, T.C., S.H. Garnet and G.B. Kistiakowski; J. Chem. Phys. 51, 2885 (1969).

37 Cline, M.A.A. and B.A. Thrush; Nature 189, 56 (1961).

38 Lin, C., D.A. Parkes and F. Kaufman; J. Chem. Phys. 53, 256 (1970).

39 Bradley, J.N. and G.B. Kistiakovski; J. Chem. Phys. 53, 256 (1961).

40 Olschevski, H.A., J. Troe and H. Gg. Wagner; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 450 (1960).

41 Borisov, A.A.; Kin. i Kat. 9, 482 (1968).

42 Wise, H. and M.F. Frech; J. Physic. Chem. 20, 22; 1724 (1952).

43 Bodenstein, M., F. Lindner; Z. Physik. Chem. 100, 82 (1922).

44 Briner, E., W. Pfeiffer et G. Malet; J. Chim. Physiq. 21,25 (1924).

45 Hasche,R.L. and Patrick; J. Amer. Chem. Soc. 47, 1207 (1925).

46 Matthes, F.; Dissertation Berlin (1933).

47 Blend, H.; Dep. of Physics Univ. Calif. Los Angeles, Techn. Rep. 19 on Contract Nonr. 233, 48 (1962) AD 283964.

48 Appleton, J.P., M. Steinberg and D.J. Liquornec; J. Chem. Physics 48, 599 (1968); 49, 2468 (1968).

49 Troe, J. and H. Wagner; Unimolekular Dissoziation of small Molekules; in: Lewitt; Physical Chemistry of fast Reactions; Plenum Press, London (1973).

50 Kolnesnikov, V.N.; Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk. SSSR 30, 66 (1964).

51 Polak, L.S. und V.S. Shohipachev; Kin. i Thermodyn. Khim. Reakt. Nizkotemp. Plasme; Nauka Moskau, 5151 (1965).

52 Engelhard, A.G., A.V. Phelps and C.G. Risk; Phys. Rev. 135 A, 1566 (1964).

53 Yos, J. und R.W. Liebermann; Research a. Advanced Development Division, AVCO Corp.; Techn. Docum. Rep. ASD-TDR-62-729, DDC, Arlington Hall Station, Arlington 12, Virginia, P II, V. 2 (1963).

54 Amouraux, J., S. Cavvadias, D. Rapakoulias; III. Symposium on Plasma Chemistry (1977).

55 Reed, T.B. in: Baddour and Timmins; The Application of Plasmas to Chemical Processing, 26; MIT Press. Mass. (1967).

56 Linder, F.; Endeavor 33, 120 (1974).

57 D'ans Lax; Bd. I, III; Springer Berling (1967).

58 Neuberger, A.W.; Bericht DFVLR, DLR FB 74 (1974).

59 Herzberg, C.; Molekular Spectra, Bd. 1 - 3, van Nostrand Rheinhold Comp. Cincinnati, N. York (1950).

60 Baronnet, J.M.; Thesis; University Limoges; Frankreich (1973).

61 Bajorek, R., R. Parosa, E. Reszke, XIII. Int. Conf. Phen. in Ionized Gases, Ostberlin, 469 (1977).

62 Drawin, H.W.; in: Reactions under Plasma Conditions I, 148, ed. Venugopalan, M.; Wiley Interscience, New York (1971).

63 Camm, J., C., B. Kivel, R.L. Taylor and J.D. Teare; J. Quantum Spectroskopy a. Radiation Transfer 1, 53 (1961).

64 Allan, R.A., J.C. Camm and J.C. Keck; J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 1, 269 (1961).

65 Clemenc, A. und C. Bunzl; Z. Anorg. Chem. 122, 317 (1922).

66 Bodenstein, M.; Helv. Chim. Acta 18, 746 (1935).

67 Smith, J.H. and F. Daniels; J. Am. Soc. 64, 1734 (1947).

68 Coudert, J.F., J.M. Baronnet, J. Rakowitz, P. Fauchais; III. Symp. Plasma Chemistry; Limoges (1977).

69 Bazzoni, G.B., and A.T. Waldie; J. Franklin Institut 197, 61 (1923).

70 Holmes, H.H. and F. Daniels; J. Am. Soc. 56, 360 (1934).

71 Pitts, J.M., J.H. Sharp and S.I. Chan; Chem. Phys. 39, 238 (1963); 40, 3655 (1964).

72 Dickinson, R.G. and P. Baxter; J. Am. Soc. 50, 774 (1928).

73 Pearce, R.W.B. and A.G. Gaydon; The Identification of Molekular Spectra, Chapman & Hall LTD (1965).

74 Douglas, A.E. and K.P. Huber; Can. J. Phys. 43, 73 (1965).

75 Lunge, G. und E. Berl; Zeitschr. angew. Chemie 19, 807 (1906). 20, 1716 (1906).

76 Webb, H.; Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 7, 112 (1909).

77 Kivel, B., H. Mayer and H.A. Bethe; Ann. Phys. 7, 57 (1957).

78 Briner, E., J. Corbaz, Ch. Wacker; Helv. Chim. Acta 14 (1932).

79 Spanner, H.J.; Ann. Phys. 75, 614 (1924).

80 Pollo, I.; III. Symp. Plasma Chemistry, G.1.9. Limoges (1977).

81 Karrer, S.; Am. Elektrochem. Soc. 48, 224 (1925).

82 Briner, E. and Ph. Naville; J. Chim. Phys. 17, 356 (1919).

83 Stojanoff, C.G.; Experimentelle Bestimmung der Transportkoeffizienten in Argon und Luft bei hohen Temperaturen; Habil. R.W.T.H. Aachen; (1971).

84 V. Engel, A.; Ionized Gases; Oxford Clarendon Press, 257 (1956).

85 Landau, L.D. und E.M. Lifschitz; Hydrodynamik; Akad. Verlag. Berlin (1971).

86 Welty, J.R., C.E. Wicks, R.E. Wilson; Fundamentals of Momentum and Heat Transfer; J. Wiley Interscience, 307 (1969).

87 Schlichting, H.; Grenzschicht-Theorie; Verl. G. Braun; Karlsruhe (1965).

88 Nicuradse, J.; Gesetzmäßigkeit der turbulenten Strömung in glatten Rohren; Forsch. Arb. Ing. Wes. 356 (1932).

Herrn Professor Dr. J. Uhlenbusch, Direktor des Physikalischen Instituts II der Universität Düsseldorf, danke ich für sein förderndes Interesse bei der Durchführung der Versuche und der numerischen Rechnungen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ebenfalls gilt mein Dank allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Am 8. April 1944 wurde ich als zweites von sechs Kindern des Volksschullehrers Werner Krüger und seiner Ehefrau Elsbeth, geborene Kremer, in Lay, Kreis Koblenz, geboren. Seit 1947 wohne ich in Düren.

Von 1950 bis 1955 besuchte ich die Evangelische Volksschule in Düren, anschließend das Städtische Naturwissenschaftliche Gymnasium, an dem ich 1964 die Reifeprüfung ablegte.

Nach Ableistung des Grundwehrdienstes von 18 Monaten begann ich mein Studium der Physik an der R. W. T. H. in Aachen im Wintersemester 1965/66. Im Mai 1971 bestand ich dort die Diplomhauptprüfung in Physik.

Von 1971 bis 1973 war ich wissenschaftlicher Angestellter am 1. Physikalischen Institut der R. W. T. H. Aachen. Seit 1973 bin ich wissenschaftlicher Assistent am Physikalischen Institut II der Universität Düsseldorf.

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen